В. Г. Харченко, С. Н. Чалая

ТИОПИРАНЫ, СОЛИ ТИОПИРИЛИЯ И РОДСТВЕННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

УДК 547.818.221:543.422.4
Х 227

Х 227 Харченко В. Г., Чалая С. Н.
Тиопираны, соли тиопирилия и родственные соединения. Изд-во Сарат. ун-та, 1987, 160 с.

В монографии систематизирован обширный литературный материал, а также данные исследований авторов по важному разделу органической химии — химии гетероциклических соединений, в частности, тиопиранов, солей тиопирилия и других родственных соединений. В книге представлены данные, касающиеся способов получения тиопиранов и солей тиопирилия на основе 1,5-дикарбонильных соединений, специфические методы получения указанных соединений, их взаимные переходы и другие превращения. Представлены данные по вопросу структурных особенностей указанных соединений, их относительная стабильность, расчитанная на основании квантово-химических методов исследования, а также пути их практического использования. Монографию отличает современный подход к рассмотрению вопросов и большая информативность.

Табл.—13, библиогр.—492 наим.

Рецензенты: доктор химических наук **В. Г. Бухаров,** кандидат химических наук **Е. В. Скворцова**

$$Т\,\frac{1903040000-10}{176(02)-87}\,106-87$$

Валентина Григорьевна Харченко
Светлана Николаевна Чалая

ТИОПИРАНЫ, СОЛИ ТИОПИРИЛИЯ И РОДСТВЕННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Редактор *Л. А. Пылаева*
Технический редактор *Н. И. Добровольская*
Корректоры *Г. А. Волкова, Е. Б. Осина*

ИБ № 2101

Сдано в набор 13.06.86. Подписано к печати 19.10.87. НГ 26307. Формат $60 \times 90^1/_{16}$. Бумага типографская № 3. Гарнитура «Литературная». Печать высокая. Усл. печ. л. 10. Уч.-изд. л. 10,7. Тираж 800 экз. Заказ 2185. Цена 1 р. 60 к.

Издательство Саратовского университета. 410600, Саратов, Университетская, 42.

Саратовский ордена Трудового Красного Знамени полиграфический комбинат Росглавполиграфпрома Государственного комитета РСФСР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. Саратов, ул. Чернышевского, 59.

1. ПОЛУЧЕНИЕ ТИОПИРАНОВ

4Н- И 2Н-ТИОПИРАНЫ НА ОСНОВЕ ГЛУТАРОВОГО АЛЬДЕГИДА И ДРУГИХ КАРБОПИЛСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Первые попытки синтеза 4Н-тиопиранов были осуществлены еще в конце 19 века [1, 2, 3]. Соли тиопирилия также долгое время оставались недоступными, хотя их изоэлектронные аналоги — соли пирилия были хорошо известны еще в начале 20-го века [4—9].

В настоящее время исследования в области химии тиопиранов и солей тиопирилия получили широкое развитие не только в связи с тем, что они представляют определенный научный интерес, вызванный значительной спецификой их свойств и в связи с большой перспективностью их применения [10—19].

Простейший 4Н-тиопиран впервые получен в 1962 году при действии на глутаровый альдегид сероводорода и хлористого водорода при пониженной температуре и последующем нагревании в вакууме с диэтиланилином [20—21]:

H_2S, HCl ; $C_6H_5N(C_2H_5)_2$

$R, R^1 = H, CH_3, C_2H_5, i—C_3H_7$

Эта реакция была распространена на синтез алкилзамещенных 4Н-тиопиранов и их изоэлектронных аналогов — 4Н-пиранов и 4Н-селенопиранов [21—27].

Незамещенные и алкилзамещенные 2Н-тиопираны были получены в результате восстановления тиациклогександионов алюмогидродом лития и последующей дегидротации возникающих диолов [24, 26, 27]:

KSH, -10^0

R—H, CH_3

Для синтеза 4-метил-2-фенил-2Н-тиопирана используется реакция циклизации 5-фенилпентадиеналя с сероводородом в пиридине [28, 29]:

ТЕРМИЧЕСКАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ ПРОПАРГИЛВИНИЛСУЛЬФИДОВ

Препаративный интерес представляет термическая циклизация пропаргилвинилсульфидов в присутствии аминов, в результате которой образуется смесь 2Н-тиопиранов и тиофенов [30—32]. Соотношение последних зависит от основности амина и характера растворителя. С увеличением основности амина в растворе гексаметапола $[(CH_3)_2N]_3PO$ возрастает выход 2Н-тиопиранов. В ДМСО с теми же аминами наблюдается преимущественное образование тиофенов. В среде гексаметапола реакция протекает и в отсутствии аминов с образованием только 2Н-тиопиранов.

Простейший 2Н-тиопиран получен с выходом 80% при нагревании до 115° винилпропаргилсульфида в присутствии пиридина в атмосфере азота [30]. Во всех случаях образованию 2Н-тиопиранов предшествует Кляйзеновская перегруппировка исходных винилпропаргилсульфидов. Пропаргилтиофены [33—35] в полярных растворителях (ДМСО, гексаметапол, ДМФА) при 145—170° образуют тиенотиопираны либо их смеси с тиенотиофенами. Так, в ДМСО, в присутствии диизопропиламина при 145° возникает смесь тиенотиофена и тиенотиопирана в соотношении 80:20, соответственно, с тем же амином в диметилформамиде образуются только тиенотиопираны [33—35]:

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ 2Н-ТИОПИРАНОВ

Для синтеза 2Н-тиопиранов и их аналогов, содержащих функциональные группы в гетероцикле, широко используются реакции типа Дильса-Альдера. Так, 3-аминодитиоакрилаты, вступая в диеновую конденсацию с малеиновым ангидридом в среде бензола при комнатной температуре, образуют аддукты — соответствующие 2Н-тиопираны с выходом до 90% [36]

$R^1 = H, CH_3$, $NR_2 = (CH_3)_2N$,— морфолил —

Образование 2Н-тиопиранов в приведенной реакции свидетельствует о том, что ожидаемый аддукт — замещенный 4Н-дигидротиопиран — способен в условиях реакции элиминировать вторичный амин, который взаимодействует в свою очередь с карбоксилом 2Н-тиопирана. Однако выделить или обнаружить с помощью ЯМР промежуточные аддукты авторам не удалось [36].

С тем же диеном N-фенил-малеинимид в отличие от малеинового ангидрида образует ожидаемый 2Н-тиопиран:

В результате систематических исследований 1,4-присоединения нециклических и циклических диенофилов к 3-NR_2-дитиоакрилатам, 2-NR_2-виниларилтиокетонам и другим подобным «диенам» было установлено, что в зависимости от структуры исходных реагентов указанные реакции 1,4-циклоприсоединения могут приводить к производным 2Н-тиопирана, 4Н-дигидротиопирана, 2Н-тиопирона-2, тиофена и другим серусодержащим соединениям [37—46].

Так, 3-морфолил-2-фенилдитиоакрилат с акрилонитрилом, метилвинилкетоном и сульфеном в значительно более жестких условиях (80°) в сравнении с приведенными в работе [36] образуют аминозамещенные 4Н-дигидротиопираны [40, 43], в то время как с акролеином имеет место элиминирование аминогруппы, что приводит к образованию соответствующего 2Н-тиопирана [40, 43]:

В качестве диенов в реакции Дильса-Альдера могут использоваться β-аминовиниларилтиокетоны [37—46]. При взаимодействии последних с кетенами, как и в случае 3-аминодитиоакрилатов, возникают 2H-тиопироны [37, 38, 45], а с α-бромкетонами — 2-ацилтиофены [38, 40, 45]:

R=H, C_6H_5; R^1=H, C_6H_5; Ar=C_6H_5, п — Br — C_6H_4, п — CH_3 — C_6H_5, п — CH_3O — C_6H_4

β-Аминовиниларилтиокетон (R=H) с сульфеном образует 5-амино-3-арил-5,6-дигидро-1,2-дитин-1,1-диоксид [38, 42]:

При взаимодействии β-аминовиниларилтиокетонов с классическими диенофилами (акролеином, нитрилом или эфиром акриловой кислоты и другими) возникают 2H-тиопираны либо дигидро-4H-тиопираны [39, 40, 45]:

$R^3 = CN$, $COCH_3$, CHO, $COOC_2H_5$; $R^2 = H$, CH_3, C_6H_5; $Ar = C_6H_5$, п — CH_3O — C_6H_4, п — ClC_6H_4, п — BrC_6H_4, $NR_2 = N(C_2H_5)_2$, $N(CH_2)_5$, $N(CH_2)_4$

4H-Дигидротиопираны, не способные элиминировать амин в условиях реакции, отщепляют его при действии водноспиртовых растворов гидрооксида натрия, превращаясь в соответствующие 2H-тиопираны [39]. Циклические диенофилы, такие как N-фенилмалеинимид [36, 40], γ-лактон [39], производные 5-хлорциклопентен-2-она-1 [42] с 3-аминодитиоакрилатами и 3-аминовиниларилтиокетонами образуют конденсированные 2H-тиопираны:

$R^1 = H$, CH_3; $R^2 = H$, C_6H_5; $R^3 = H, CH_3$; $R^4 = H$, CH_3 $X = CH_3S$, C_6H_5, п—$CH_3C_6H_4$, п—BrC_6H_4, п—ClC_6H_4, п—$CH_3OC_6H_4$, 2-тиенил; NR_2-пиперидил, морфолил.

Во всех случаях реакция с 5-хлорциклопентен-2-оном-1, осуществляемая при 20—80°, сопровождается элиминированием амина [42].

При конденсации ацилдитиоацетата с солью 2-фенилдитиолия-1,2 образуется 2Н-тиопирантион [41]:

Функциональные производные 2Н-тиопиранов возникают также в результате внутримолекулярной кротоновой конденсации сульфидов, полученных на основе β-хлорзамещенных α,β-непредельных альдегидов при действии сульфида натрия [47]:

$R^1 = C_6H_5$, $R^2 = C_6H_5$, п—$CH_3C_6H_4$, п—$CH_3C_6H_4$; $R^1 + R^2 = (CH_2)_4$; $R^4 = H$

Аналогично можно получать труднодоступные конденсированные аналоги 2Н-тиопиранов с функциональной группой в алицикле [48]:

2Н-Тиопираны, содержащие функциональные группы в гетероцикле, получены путем циклизации замещенных β-хлорвинилакрилонитрилов [49]:

$Y = CONH_2$

Последние являются исходными для получения изоэлектронных аналогов — 2-имино-2Н-тиопиранов, 2-имино-2Н-пиридонов. При кипячении бензальдегида с сульфидом натрия в спирте с невысоким выходом образуются 2Н-тиопираны, содержащие в качестве заместителей формильные группы [50, 51]. В этом случае, видимо, этанол окисляется до уксусного альдегида, который далее с бензальдегидом образует бензилиденуксусный альдегид. Последний при действии сульфида натрия превращается в 2Н-тиопиран:

$$C_6H_5-CH=CH-CHO \xrightarrow{Na_2S} S(CH(C_6H_5)-CH_2-CHO)_2 \xrightarrow{C_6H_5CHO}$$

КОНДЕНСИРОВАННЫЕ АНАЛОГИ ТИОПИРАНОВ — ТИОХРОМЕНЫ И РОДСТВЕННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Конденсированные аналоги 2Н-тиопиранов — 2Н-тиохромены получают из тиохроманонов при действии реактивами Гриньяра [52, 63, 64, 67—69] либо восстановлением амальгамой натрия карбонильной группы и последующей дегидратацией возникающих спиртов [52—60, 68]:

$$\xrightarrow{[H],\ RMgГ} \qquad \xrightarrow[P_2O_5,\ KHSO_4]{ПФК}$$

$R = H,\ CH_3,\ C_2H_5,\ C_6H_5$

Аналогично можно осуществить синтез изотиохроменов [57, 61, 62].

Гем-замещенные 2Н-тиохромены получают в результате внутримолекулярной циклизации 3-оксоалкиларилсульфидов при действии ПФК [52]:

$$\xrightarrow{ПФК}$$

Монозамещенные и незамещенные в α-положении 3-оксоалкиларилсульфиды в аналогичных условиях, а также при действии $POCl_3$ или $HClO_4$ превращаются в смесь соответствующих солей тиохромилия и тиахроманов [52, 63, 65, 66, 68]:

«А»: $R^1=CH_3$; $R^2=C_6H_5$; «Б»: $R^1=C_6H_5$; $R^2=CH_3$

Каждый оксоалкиларилсульфид «А» и «Б» при действии названных реагентов образует четыре выше приведенных соединения, являющихся продуктами двух одновременно протекающих реакций: диспропорционирования и перегруппировки. Перегруппировка протекает через тиониевые соли, которые удалось выделить и идентифицировать [66]:

2H- И 4H-ТИОПИРАНЫ И ИХ КОНДЕНСИРОВАННЫЕ АНАЛОГИ НА ОСНОВЕ СОЛЕЙ ТИОПИРИЛИЯ

Для получения 2H- и 4H-тиопиранов широко используются соли тиопирилия и их конденсированные аналоги. При восстановлении последних алюмогидридом лития, боргидридом натрия, а также при действии реактивами Гриньяра образуются 4H- и 2H-тиопираны в различных соотношениях в зависимости от строения катиона — числа, положения и характера замещающих групп. Последние определяют направление нуклеофильной атаки реагента на катион [25, 27, 71—75, 80—83]:

R^1, R_5=Ar, H; R^2, R^3, R^4=H, алкил, арил; $R^4+R^5=(-CH_2-)_n$, $n=3,4$; $R^1+R^2=R^4+R^5=(-CH_2-)_n$, $n=3,4$; X=Cl,J, ClO_4

Так, при восстановлении незамещенного иодида тиопирилия алюмогидридом лития получена смесь 4H- и 2H-тиопиранов в соотношении 9:1 [25]. В аналогичных условиях перхлорат 2,4,6-трифенилтиопирилия образует 2,4,6-трифенил-4H-тиопиран с небольшой примесью 2H-изомера [71].

Незамещенные в положении С-4 перхлораты 5,6-три- и тетраметилентиопирилия при восстановлении $LiAlH_4$ образуют

с высокими выходами только соответствующие 4H-тиопираны [72]. Соли 2,4-диарил-5,6-полиметилентиопирилия в тех же условиях образуют преимущественно 5,6-полиметилен-6H-тиопираны с выходами до 60% [73]:

R^3 = алкил, арил; $n = 1,2$

Замена арильной группы в положении С-4 на бензильную приводит к снижению выхода 6H-тиопирана до 25%, основным продуктом реакции становится 4H-тиопиран.

Монозамещенные в гетероцикле соли тиохромилия при действии алюмогидридом лития в зависимости от положения арильной группы образуют 2H- либо 4H-тиохромены с выходами, достигающими 90%. Водород присоединяется к незамещенному атому углерода [74]:

R^1, R^3 = H, арил

Соли 9-R-симм-октагидротиоксантилия в вышеприведенных условиях дают только 9-R-симм-октагидротиоксантены [76]:

R = H, CH_3, C_2H_5, Ar; X = Cl, ClO_4 и другие.

Аналогично восстанавливаются соли симм-октагидроксантилия [77—78] и тиоксантилия [79].

Расчеты распределения электронной плотности в катионах тиопирилия, тиохромилия и их изоэлектронных аналогов [80] свидетельствуют о том, что основным направлением присоединения нуклеофильных реагентов является положение С-2 гетерокатиона и несколько ниже вероятность их присоединения в положение С-4. Однако экспериментальные данные свидетельствуют о преимущественном образовании 4H-тиопиранов и их конденсированных аналогов в указанных реакциях [71, 80, 81, 82]. Видимо, значительное влияние оказывает также природа реагента и стерические факторы.

Так, при действии метил-, этил- или бутилмагнийбромидов на соли 2, 4, 6-трифенилтиопирилия образуются преимущественно 4Н-тиопираны. Иодид 2, 4, 6-трифенилтиопирилия с метилмагнийиодидом образует смесь 4Н- и 2Н-тиопиранов в соотношении 3:1 [71]. С бензилмагнийхлоридом возникает только 4Н-тиопиран [82]. В то же время перхлорат 2, 4, 6-трифенилтиопирилия с тем же реагентом образует смесь 4-бензил-2, 4, 6-трифенил-4Н и 2-бензил-2, 4, 6-трифенил-2Н-тиопирана с выходом 56 и 17%, соответственно [80, 81]. Соли, не содержащие заместителей в положении С-4 катиона тиопирилия, 5, 6, 7, 8-тетрагидротиохромилия, 5, 6-триметилентиопирилия и в положении С-9 симм-октагидротиоксантилия, а также симм-октагидроксантилия с реактивами Гриньяра образуют только соответствующие 4Н-тиопираны, и их конденсированные и изоэлектронные аналоги [79, 83—88]:

R^3 R^4 R^2 R^5 R^1 S X$^-$ RMgГ → R^3 R R^4 R^2 R^5 R^1 S , R^3 R^4 R^2 R^5 R^1 S R

R = алкил, арил; R^1, R^5 = H, арил; R^2, R^4 = H, CH_3; R^3 = H, алкил, арил, бензил; R^1 + R^2 = R^4 + R^5 = $(CH_2)_n$, n = 3,4; X = = ClO_4, J, Cl, Br, BF_4

Замещенные и незамещенные в положении С-9 соли ксантилия и тиоксантилия образуют только 9R-ксантены и 9R-тиоксантены [79, 87, 88].

R^1 Z X$^-$ RMgГ → R R^1 Z

R = CH_3, C_6H_5; R^1 = H, C_6H_5; Z = O, S; X = Br, J.

Более сложный характер превращений в реакциях с метилмагнийиодидом наблюдается для незамещенного иодида тиопирилия. В этом случае имеет место образование не только ожидаемых 2Н- и 4Н-тиопиранов, но и продуктов их изомеризации и восстановления исходного катиона [20, 25]:

S J$^-$ CH_3MgJ → CH_3 S , S CH_3 , CH_3 S , S , S

8 : 1 : 2

Подобное превращение имеет место и в случае перхлората тиохромилия с арилмагнийгалогенидами [74]:

R = 4—Me, 4—OMe, 3—OMe, 4—SMe, 3—SMe, 4—Br, 3—Br.

Соотношение между продуктами присоединения нуклеофила в положения С-2 и С-4 катиона тиохромилия зависит от характера заместителя (R) в ариле реактива Гриньяра. Заместители 4-CH_3, 4-CH_3O, 3-CH_3 и 3-CH_3O благоприятствуют образованию продуктов присоединения в положение С-2, а 4-Br и 3-Br способствует атаке по С-4, тогда как 2-CH_3 и Н приводят к образованию смеси изомеров в соотношении 1:1 [74], что следует объяснить нуклеофильностью реагента и распределением электронной плотности субстрата.

Неожиданный результат получен при взаимодействии перхлората 2-фенил-5 ,6, 7, 8-тетрагидротиохромилия с т-BuMgBr. Объемный трет-бутильный радикал атакует преимущественно положение С-6 гетероцикла. В результате получена смесь 4Н- и 6-Н-тетраметилентиопиранов в соотношении 1:4 [90]:

Перхлорат 2,4-дифенил-5,6,7,8-тетрагидротиохромилия с бензилмагний бромидом образует 2,4-дифенил-6-бензил-5,6-тетраметилен-6Н-тиопиран с выходом 83% [90]:

1,5-ДИКЕТОНЫ В СИНТЕЗЕ ТИОПИРАНОВ И ДРУГИХ РОДСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

1,5-Дикетоны являются наиболее доступной основой для синтеза 4Н-тиопиранов и их конденсированных аналогов. Последние образуются при действии сероводорода или поли-

сульфидов фосфора на 1,5-дикетоны. Характер превращения 1,5-дикетонов с названными реагентами в значительной степени зависит от природы и числа заместителей в структуре 1,5-дикетонов и условий реакции. Наиболее гладко и однозначно протекают реакции полизамещенных 1 5-пентадионов I с сероводородом в среде метанола либо уксусной кислоты в условиях кислотного катализа [84, 91, 93—95]:

I а-з $\xrightarrow{H_2S/HCl}$ II а-з

а) $Ar=R^3=C_6H_5$, $R^2=R^4=H$; б) $Ar=R^3=C_6H_6$, $R^2=CH_3$, $R^4=H$; в) $Ar=R^3=C_6H_5$; $R^2=R^4=CH_3$; г) $Ar=C_6H_5$, $R^2=R^4=CH_3$, $R^3=H$ д) Ar-тиенил, $R^3=C_6H_5$, $R^2=R^4=H$; е) $Ar=C_6H_5$, $R^3=C_6H_4-OCH_3$-*n*, $R^2=R^4=H$; ж) $Ar=C_6H_4$-OCH_3-*n*, $R^3=C_6H_5$, $R^2=R^4=H$; з) $Ar=2-C_{10}H_7$, $R^3=C_6H_5$, $R^2=R^4=H$; и) $Ar=C_6H_5$, $R^2=R^3=R^4=H$; к) $Ar=C_6H_5$, $R^3=CH_3$, $R^2=R^4=H$; л) $Ar=R^2=R^4=C_6H_5$, $R^3=H$

Выходы 4Н-тиопиранов достигают 95%.

В среде уксусной кислоты в ряде случаев наблюдаются более глубокие превращения, сопровождающиеся образованием соответствующих солей тиопирилия и тиациклогексанов, поэтому получение тиопиранов осуществляют при температуре не выше 20° и определенной по времени выдержке реакционной смеси [94].

Более глубоким превращениям способствуют электронодонорные заместители в молекуле пентадиона-1,5. Так, в составе продуктов реакции дикетонов I е-ж с H_2S/HCl и в среде метанола наблюдается примесь соответствующих солей тиопирилия, которые с теми же реагентами в уксусной кислоте являются основными продуктами реакции [95]. 1,5-Дифенил- (Iи) и 1,5-дифенил-3-метил-пентадион (Iк) как в среде метанола, так и в уксусной кислоте в выше указанных условиях превращаются в соответствующие соли тиопирилия III и, к и тиациклогексаны IV и, к [95, 96]:

I и,к $\xrightarrow{H_2S/HCl}$ III и,к + IV и,к

и) $R^3=H$, к) $R^3=CH_3$

Дикетон I л ни в уксусной кислоте, ни в метаноле с сероводородом и хлористым водородом не взаимодействует.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что увеличение числа заместителей в структуре пентандионов I снижает их способность к более глубоким превращениям в реакциях с сероводородом. Электронодонорные заместители и полярность растворителя способствует солеобразованию, а замена алкильных групп на арильные в положениях С-2 и С-4 снижают реакционную способность 1,5-пентандионов, что свидетельствует о значительном влиянии стерических и электронных факторов на процесс их гетероциклизации [84, 91, 93—95].

Выше приведенные факторы оказывают особенно большое влияние на характер превращения «семициклических» 1,5-пентандионов. Так, оказалось, что 2,4-диарилзамещенные «семициклические» 1,5-пентандионы V а-г не взаимодействуют с сероводородом в присутствии HCl в метаноле при $t<15^0$ (гетерогенная среда). В этом случае наблюдается конкурирующий процесс гетероциклизации на кислород и взаимодействие с метанолом [97—100]. В результате возникают циклические ацетали — 1-метокси-3,5-диарил-2-оксабицикло-[4.4.0]дец-3-ены VI [97, 98]:

а) $Ar=R=C_6H_5$; б) $Ar=C_6H_5$, $R=C_6H_4OCH_3$-4; в) $Ar=C_6H_5$, $R=C_6H_3(OCH_3)_2$-2,3; г) $Ar=2$-$C_{10}H_7$, $R=C_6H_3(OCH_3)_2$-2,3; д) $Ar=C_6H_5$, $R=H$; е) $Ar=C_6H_4OCH_3$-4, $R=C_6H_5$; ж) $Ar=2$-$C_{10}H_7$, $R=C_6H_5$; з) $Ar=2$-$C_{10}H_7$, $R=C_6H_4OCH_3$-4

Ацетали VIа-з были получены и при действии хлористого водорода на дикетоны Vа-з в среде метанола, их выход увеличивался при добавлении небольших количеств серной кислоты [98]. Во всех случаях наряду с ацеталями образуются продукты внутримолекулярной кротоновой конденсации дикетонов «А», которые в случае дикетона Vз оказались основными —

выход ацеталя VIз достигал всего 13%. Следует отметить, что выход ацеталей VIб,в,г при пониженной температуре в присутствии сероводорода резко возрастает, в случае дикетона Vб, например, с 29 до 75% [88].

Для дикетона Vб-з в аналогичных условиях, но при температуре 20—25° наблюдается реакция с обоими нуклеофилами — с H_2S и CH_3OH, в результате образуются тиоацетали — 1-метокси-3,5-диарил-2-тиабицикло [4.4.0]-дец-3-ены VIIб-з. Положение CH_3O-группы устанавливалось на основании спектров ПМР [99] и данных рентгеноструктурного анализа [99, 193]. Учитывая способность ацеталей VI превращаться в более жестких условиях с H_2S и HCl в соответствующие тиоацетали, можно заключить, что первоначальными продуктами реакции 1,5-дикетонов с H_2S и HCl являются ацетали VI, которые в результате рециклизации с H_2S/H^+ превращаются в тиоаналоги VII [100].

Процесс образования циклических ацеталей VIa-з и тиоацеталей VIIa-з включает взаимодействие химически более активной карбонильной группы алицикла дикетонов Va-з с метанолом или метанолом и сероводородом и образование в качестве промежуточных соединений нециклических полуацеталей, которые в результате циклодегидратации превращаются в конечные продукты:

OCH₃ VI ← OCH₃ ; OCH₃ → OCH₃ VII

В этаноле образование соответствующих ацеталей и тиоацеталей не наблюдается. Так, дикетоны Va,д, IXa,б с теми же реагентами в этаноле превращаются в 5,6-полиметилен-4H-тиопираны [101—103]:

V a,д —(H_2S/H^+)→ VIII a,д; X a,б ←(H_2S/H^+)— IX a,б

V, VIII: a) Ar=R=C_6H_5; д) Ar=C_6H_5, R=H; $n=2$; IX, X: a) Ar=R=C_6H_5; б) Ar=C_6H_5, R=H; $n=1$.

В уксусной кислоте в зависимости от температурных условий дикетоны V а-в,ж, IXa с сероводородом и протонными кислотами дают 2,4-диарил-5,6-полиметилен-4H-тиопираны VIII, X либо 1-меркапто-3,5-диарил-2-тиабицикло [4.4.0] дец-3-ены XI [101—103]:

а) $R = Ar = C_6H_5$; б) $Ar = C_6H_5$, $R = C_6H_4OCH_3$-4; в) $Ar = C_6H_5$, $R = C_6H_3(OCH_3)_2$—3,4; ж) $Ar = 2\text{-}C_{10}H_7$, $R = C_6H_5$.

Оказалось, что образование 1-меркапто-2-тиабициклодец-3-енов XI на основе «семициклических» 1,5-дикетонов V и сероводорода имеет место при использовании различных протонных кислот — хлорной, трифторуксусной, хлористого водорода и других, но необходимым условием является пониженная температура ($<20°$). В этих условиях, видимо, создается достаточно большой избыток сероводорода. Наиболее вероятный механизм реакции можно представить в виде следующей схемы [90, 102, 133]:

На основании спектров ПМР, тотального и обратного ЯМД Р¹Н установлено транс-сочленение циклов, экваториальное положение арила с С-5 и транс-положение друг относительно друга атомов водорода у С-5 и С-6 [103].

Оксо-1,5-дикетоны XII независимо от условий реакции образуют с H_2S/HX только 5-оксо-5,6,7,8-тетрагидро-4Н-тиохромены XIII [104,139]:

а) $Ar = R = C_6H_5$, $R^1 = H$; б) $Ar = R = C_6H_5$, $R^1 = CH_3$

1,3-Дифенил-3(2-тетралонил) пропаноны XIV с H_2S и хлористым водородом в метаноле дают ожидаемые 2,4-диарил-7,8-бензодигидро-4H-тиохромены [105,106]:

$$\text{XIV а-в} \xrightarrow[CH_3OH]{H_2S/HCl} \text{XV а-в}$$

а) $Ar = R = C_6H_5$; б) $Ar = C_6H_5$, $R = C_6H_4OCH_3$-4; в) $Ar = C_6H_5$, $R = C_6H_3(OCH_3)_2$-2,3.

Замещенные 3(4-пиразолонил-)пропаноны не вступают в реакцию с сероводородом и только в жестких условиях под влиянием ПФК подвергаются внутримолекулярной гетероциклизации. Присутствие H_2S в составе реакционной смеси не меняет характера превращений [107]:

$$\text{XVI а-е} \xrightarrow[P_xS_y]{H_2S/\text{ПФК}} \text{XVII а-е}$$

а) $R = C_6H_5$, $R^1 = CH_3$; б) $R = C_6H_4NO_2$-3, $R^1 = CH_3$; в) $R = R^1 = C_6H_5$; г) $R = C_6H_5NO_2$-3, $R^1 = C_6H_5$; д) $R = C_6H_4$—OCH_3-4, $R^1 = CH_3$; е) $R = C_6H_4OCH_3$—4, $R^1 = C_6H_5$.

Аналогичное превращение дикетонов XVI наблюдается и с полисульфидами фосфора при 100° [107].

Из всех рассмотренных 1,5-дикетонов наибольшей склонностью к солеобразованию с H_2S и кислотами отличаются алкилиден-бис-2,2'-цикланоны. Так, ди-1,1-(2-оксоциклогексил)алканы XVIII образуют 9R-симм-октагидротиоксантены XIX даже в среде метанола под влиянием хлористого водорода. При использовании в качестве растворителя уксусной кислоты ограничить процесс образования симм-октагидротиоксантенов XIX удается только при действии каталитических количеств соляной кислоты или хлористого водорода [108—112]:

$$\text{XVIII а-г} \xrightarrow{H_2S/HCl} \text{XIX а-г}$$

а) $R=H$; б) $R=CH_3$; в) $R=C_2H_5$; г) $R=C_3H_7$-н

В условиях слабоосновного катализа (под влиянием морфолина) дикетоны XVIII присоединяют одну молекулу сероводорода, образуя гем-ол-тиолы [113]:

Последние при добавлении каталитических количеств кислоты легко превращаются в симм-октагидротиоксантены XIX, а с ацетатом свинца дают соответствующие исходные дикетоны XVIII [113].

Аналогичный изоэлектронный аналог возникает при действии на ди(2-оксоциклогексил)метан селеноводородом в среде полярных растворителей (CH_3COOH, CH_3OH, CH_3NO_2) без катализатора [114], что следует объяснить более высокими кислотными свойствами селеноводорода в сравнении с сероводородом, однако недостаточных для протекания дегидратации и образования симм-октагидроселеноксантенов

С целью выбора оптимальных условий и решения вопроса о механизме образования тиопиранов проведены кинетические исследования взаимодействия 1,5-дикетонов XVIII а и ди(2-оксоциклопентил)метана XX с сероводородом в условиях псевдопервого порядка (избыток H_2S, C_0 6,25 10^{-2} м) спектрофотометрически (дикетон XVIII а) и с помощью ГЖХ (дикетон XX) с использованием метода внутренней стандартизации [115, 116]. Скорость реакции описывается уравнениями первого порядка, первому по каждому из реагирующих веществ (сероводороду, 1,5-дикетону и ионам водорода). Установлено, что при $\Delta pH=4{,}0$ реакция практически не идет, а при $\Delta pH=5{,}43$ идет с очень большой скоростью. На основании полученных данных предположено, что прото-

нирование и присоединение сероводорода происходит по одной карбонильной группе. Для изученных реакций принципиально возможна следующая схема превращений:

Скорость реакции определяется лимитирующей стадией взаимодействия протонированного дикетона «а» и нуклеофильного реагента с образованием гем-ол-тиола «б», дальнейшее превращение которого до тиопирана протекает быстро. Энергия активации, вычисленная по уравнению Аррениуса, равна 5,14 ккал/моль, энтальпия активации $\Delta H \neq 4.6$ ккал/моль, $K_{набл.}$ для данной реакции равна K_2 и скорость реакции может быть выражена уравнением [115]

$$\frac{dc}{dt} = K_2[X]\ [H_2S]\ [H^+].$$

Изучена кинетика нуклеофильной реакции алкилзамещенного дикетона XVIIIб [116] с сероводородом в спиртовой среде под влиянием хлористого водорода в условиях первого порядка [избыток сероводорода] спектрофотометрически при температуре 20.5±0.1 °C. Скорость измерялась по изменению оптической плотности при 238 нм, которая отвечает максимуму поглощения соответствующего 9-метил-симм-октагидротиоксантена XIX б. Кислотность среды определялась потенциометрически. Экспериментальные данные свидетельствуют о первом порядке реакции по ионам водорода и протонировании 1,5-дикетона по одной карбонильной группе с образованием моно гем-ол-тиола «б», который как и в случае незамещенных 1,5-дикетонов XVIIIа и XX быстро циклизуется, образуя соответствующий симм-октагидротиоксантен. Однако даже в спиртовой среде через 30—60 минут от начала реакции в зависимости от pH среды концентрация тиопирана снижается за счет образования продуктов его диспропорционирования.

Более активными в сравнении с H_2S нуклеофильными реагентами являются полисульфиды фосфора (P_XS_Y) [83, 91, 109, 117—121]. Последние даже в среде слабого основания — пиридина с дикетонами рядов I, V, XII, XVIII при 90—100° образуют 4H-тиопираны II и их конденсированные аналоги VIII, XIII, XIX. Исключение составляют полизамещенные дикетоны Iб, в, л, которые с P_4S_{10} в пиридине не взаимодей-

ствуют. Дикетон Iг дает 4Н-тиопиран IIг с выходами 2—3%. Дикетоны I м,н не вступают в реакцию с H_2S в условиях кислотного катализа, а с P_4S_{10} в пиридине при нагревании превращаются в 4Н- и 2Н-тиопираны II м,н, соответственно [92]:

м) $R^2=CH_3$; н) $R^2=C_6H_5$

При нагревании дикетона Va с P_4S_{10} в пиридине вместо ожидаемого 4Н-гидротиохромена VIIIa возникает его изомер — 2,4-дифенил-4,5,6,7-тетрагидротиохромен — Δ2,3—8,10 XXI [90, 121]

Гидротиохромен VIIIa при нагревании не изомеризуется в соединение XXI [90, 121], что свидетельствует об ином механизме его образования.

Вызывает интерес необычный характер гетероциклизации 1,5-дикетонов XXIIa,б, отличающихся жесткой структурой, при действии P_4S_{10} в пиридине [123—126]

а) R=Br; б) $R=C_6H_5$

Авторы обосновали наличие в гетероцикле 4^x-валентной серы методами ЯМР и ИК-спектроскопии, а также рядом химических превращений [123—126].

ТРИЦИКЛИЧЕСКИЕ β-КЕТОЛЫ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ КОНДЕНСИРОВАННЫХ АНАЛОГОВ ТИОПИРАНОВ— СИММ-ОКТАГИДРОТИОКСАНТЕНОВ И ДРУГИХ РОДСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Конденсированные трициклические β-кетолы представляют доступную основу для получения симм-октагидротиоксантенов и их изоэлектронных аналогов.

β-Кетолы XXIII, образующиеся при дикетонной конденсации циклогексанона с алифатическими и ароматическими альдегидами [127, 128], способны к ретроальдольному превращению с образованием в зависимости от условий симм-октагидроксантенов XXIV [130] либо 1,5-дикетонов XVIII [129]

XVIII а-г; XXIII а-з; XXIV а-к; XIX а-к; X^-

а) $R=H$; б) $R=CH_3$; в) $R=C_2H_5$; г) $R=C_3H_7$—н; д) $R=C_6H_5$; е) $R=C_6H_4Cl$-4; ж) $R=C_6H_4$-Br-4; з) $R=C_6H_4OCH_3$-4; и) $R=C_6H_{11}$-цикло; к) $R=CH_2C_6H_5$.

При нагревании β-кетолов XXIII а-д в присутствии следов щелочи и воды возникают соответствующие 1,5-дикетоны XVIIIа-д [127—129], при нагревании в смеси уксусной кислоты и уксусного ангидрида — образуются симм-октагидроксантены XXIV а — з, в присутствии сероводорода и кислот — HCl, $HClO_4$, эфирата трехфтористого бора и других — 9R-симм-октагидротиоксантены XIXа,б,г [130,131,137]. В случае кетола XXIIIа ($R=H$) при действии H_2S и кислот наряду с гидротиоксантеном XIXа возникают продукты диспропорционирования последнего — пергидротиоксантен и соль симм-октагидротиоксантилия [130]. Механизм реакции можно представить следующей схемой:

XXIII; „A"; XXIV; XIX

Обычно в составе продуктов реакции присутствует непредельный кетон «А».

Склонность β-кетолов XXIII к ретроальдольному расщеплению снижается в ряду R=H > алкил > арил [130].

Образование симм-октагидротиоксантенов XIX на основе алкилзамещенных β-кетолов XXIII наблюдалось и при действии P_4S_{10} в пиридине [132]. Так, β-кетол XXIIIб при нагревании в пиридине с полисульфидом фосфора превращается в 9-метил-симм-октагидротиоксантен XIX б, выход которого составляет ~40% [132].

ТИОПИРАНЫ НА ОСНОВЕ КИСЛОРОДНЫХ АНАЛОГОВ — ПИРАНОВ

Переход пиранов в тиопираны представляет значительный научный и практический интерес. Основными способами получения пиранов являются действие реактивов Гриньяра на легко доступные соли пирилия либо восстановление последних алюмогидридом лития или боргидридом натрия [134]. 9R-Симм-октагидроксантены XXIV исключительно легко возникают на основе трициклических β-кетолов XXIII при нагревании в смеси уксусной кислоты и уксусного ангидрида (1:1) [130, 137]. Арилзамещенные β-кетолы XXIII д-ж в отличие от алкилзамещенных с сероводородом в выше приведенных условиях не дают 9Ar-симм-октагидротиоксантенов, тогда как легко возникающие на их основе 9-Ar-симм-октагидроксантены XXIV д—ж способны превращаться в изоэлектронные аналоги XIX д—ж [130, 137]. Аналогично 9-алкил-симм-октагидроксантены XXIV а—г [130, 137] и полизамещенные 4Н- пираны XXV б — г при действии H_2S и протонных кислот превращаются в сульфиды XIX а—г, II б—г, соответственно. Ди- и тризамещенные пираны XXV а, и, к в тех же условиях образуют соли тиопирилия и тиациклогексаны, тиопираны IIа,и,к присутствуют в составе продуктов реакции лишь в незначительном количестве [136].

XXV а-г,и,к —(H_2S/HX)→ II а-г,и,к, [тиопирилий X^-], [тиациклогексан]

а) $R^3=C_6H_5$, $R^2=R^4=H$; б) $R^3=C_6H_5$, $R^2=CH_3$, $R^4=H$; в) $R^3=C_6H_5$, $R^2=R^4=CH_3$, г) $R^2=R^4=CH_3$, $R^3=H$; и) $R^2=R^3=R^4=H$; к) $R^3=CH_3$, $R^2=R^4=H$.

Механизм реакции можно представить следующей схемой:

Аномальный характер превращения наблюдается при действии H_2S/HX на 9-бензил-симм-октагидроксантен XXIVк [85, 138]. В этом случае возникает 3,4-бензо-5,6,7,8-бис-(тетраметилен) 6-тиабицикло [1.3.3]-нонен-7 XXVI а. Последний образуется и при действии кислот HCl, $HClO_4$ на 9-бензил-симм-октагидротиоксантен XIX а, который можно получить методом [85].

а) R=H; б) $R=CH_3$; в) $R=C_6H_5$

При действии H_2S и хлорной кислоты наряду с изомером XXVI а возникает перхлорат симм-октагидротиоксантилия [85, 138]. Подобной изомеризации подвергаются 9R-9-бензил-симм-октагидротиоксантены XIX ($R=CH_3$, C_6H_5) при действии кислот (HCl, $HClO_4$ и других), образуя при этом соответствующие 3,4-бензо-5,6,7,8-бис(тетраметилен)-6-тиабицикло [1. 3.3.] нонены-7 XXVI [85, 138]. 2,4-Диарил-5-оксо-тетрагидро-4H-хромены XXVII а,б с H_2S и хлористым водородом не взаимодействуют. При нагревании в пиридине с полисульфидом фосфора (P_4S_{10}) соединения XXVII а-е превращаются в изоэлектронные аналоги XIII а-е [139].

а) $Ar=R=C_6H_5$, $R^1=H$; б) $Ar=R=C_6H_5$, $R^1=CH_3$; в) $Ar=C_6H_5$, $R=C_6H_4OCH_3$-4, $R^1=H$; г) $Ar=C_6H_5$, $R=$ $=C_6H_4OCH_3$-4, $R^1=CH_3$; д) $Ar=R=C_6H_4OCH_3$-4, $R^1=H$; е) $Ar=R=C_6H_4OCH_3$-4, $R^1=CH_3$.

1-Метокси-3,5-диарилбицикло [3.3.1] 2-оксадец-3-ены VI, возникающие при взаимодействии 1,5-дикетонов V с H_2S/HCl в метаноле [97, 98], при действии сероводорода и хлористого водорода в среде уксусной кислоты также способны превращаться в серусодержащие аналоги VII либо меркаптозамещенные гидротиохромены XI в зависимости от последовательности насыщения реакционной смеси H_2S и HCl [140].

HCl/H_2S ; CH_3COOH ; H_2S/HCl ; , XIж ; VIIб,е ; XIб,е,ж

б) Ar = C_6H_5, R = $C_6H_4OCH_3$-4; е) Ar = $C_6H_4OCH_3$-4, R = C_6H_5; ж) Ar = 2 = $C_{10}H_7$, R = C_6H_5.

4H-Пирано [3.2-*d*] пиразолы с H_2S в присутствии кислот не взаимодействуют, видимо, вследствие образования солей пиранопиразолия:

Однако при действии полисульфидов фосфора в жестких условиях (при температуре 140°) наблюдается образование солей тиопирилия [107], что свидетельствует о переходе в указанных условиях 4H-пирано-пиразолов XVII в соответствующие 5,6-пиразоло-4H-тиопираны, которые далее превращаются в соли 5,6-пиразолотиопирилия.

P_4S_{10} / ксилол ; $HClO_4$; XVIIа,в

R = CH_3, C_6H_5; X = H_2PO_4, H_2PO_3S, $H_2PO_2S_2$

Таким образом, анализируя приведенные литературные данные, следует отметить, что за последние 15—20 лет

разработаны удобные способы получения тиопиранов и родственных соединений. Наибольшей доступностью отличается метод, основанный на реакции гетероциклизации 1,5-дикарбонильных соединений с сероводородом в условиях кислотного катализа. Большой интерес представляет конденсация 3-аминодитиоакрилатов с различными диенофилами, позволяющая получать функциональные производные 2Н-тиопиранов.

2. ПОЛУЧЕНИЕ СОЛЕЙ ТИОПИРИЛИЯ И ИХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ И ИЗОЭЛЕКТРОННЫХ АНАЛОГОВ

СОЛИ ТИОПИРИЛИЯ И ПИРИЛИЯ НА ОСНОВЕ 1,5-ДИКЕТОНОВ

Дильтей [4,5,141—147] впервые установил способность 1,5 — дикетонов к гетероциклизации под влиянием кислот ($HClO_4$, H_2SO_4, $POCl_3$, $FeCl_3$, $SbCl_5$) с образованием солей пирилия.

HX

X^-

Последующие исследования показали, что склонность к гетероциклизации является общим характерным свойством 1,5-дикетонов всех известных рядов [141—166].

Вопрос о механизме образования солей пирилия на основе 1,5-дикетонов долгое время дискутировался, однако, и сегодня существует ряд нерешенных проблем. Образование катиона пирилия из 1,5-дикетонов представляли как результат дегидрирования и последующей дегидратации 1,5-дикетонов [159, 167—171] либо путем отщепления гидрид-иона и образования карбкатиона в положениях С-1 или С-3 1,5-дикетонов [156, 169, 172]:

$-H^{\ominus}$ $-H_2O$ $-H_2O$

$-H^{\ominus}$

HO OH HO OH

O OH H^+ $-H_2O$

Приведенные гипотезы основывались на неустойчивости пиранов в кислой среде [170]. Подтверждением служил ряд экспериментальных данных: неудачные попытки получения бромидов пирилия при действии бромистого водорода на 1,5-дикетоны и обнаруженная возможность получения названных солей при действии брома [171]. Образование солей пирилия в последнем случае объяснялось авторами как результат дегидратирующего действия брома и последующей циклизации возникающих α, β-непредельных кетонов [171]:

$$\xrightarrow{Br_2} \quad \text{—Br} \quad \xrightarrow{-HBr} \quad \xrightarrow{-H_2O} \quad Br^-$$

Дильтей [4, 142, 173], Аллен и другие [97, 161] предположили, что 1,5-дикетоны при действии кислот первоначально превращаются в 4H-пираны, которые в результате последующего окисления дают соли пирилия [4, 97, 142, 173].

При проведении реакции в уксусном ангидриде в составе возникающих продуктов был обнаружен уксусный альдегид, что послужило основанием для предположения о том, что в качестве акцептора гидрид-иона выступает карбкатион — ацетил [168]:

$$(CH_3CO)_2O \xrightarrow{HClO_4} CH_3\overset{+}{C}O\,ClO_4^- + CH_3C\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}}$$

$$\xrightarrow[-H^-,\,-H_2O]{CH_3\overset{+}{C}O\,ClO_4^-} \quad ClO_4^- \quad + CH_3C\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}}$$

Впоследствии был получен ряд реагентов, легко образующих карбкатионы, таких как трифенилметилперхлорат, трет-бутил-хлорид и другие, которые подтвердили их способность при взаимодействии с 1,5-дикетонами отщеплять гидрид-ион с образованием катиона пирилия [134, 156, 158, 159, 174—175].

Подобное действие в присутствии протонных кислот оказывают «халконы», при введении которых выход солей пирилия возрастает в два раза, а в составе продуктов реакции обнаруживается β-фенилпропиофенон «А» [167, 177—179]:

$$+ C_6H_5CH{=}CH{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}C_6H_5 \xrightarrow{HClO_4} \quad ClO_4^- \quad + C_6H_5CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}C_6H_5 \ \text{„A"}$$

$$H^+ \downarrow \quad C_6H_5\overset{+}{C}H{-}CH{=}\overset{OH}{\overset{|}{C}}{-}C_6H_5 \qquad ClO_4^- \xrightarrow{+H^-}$$

Последний был выделен и при получении солей пирилия из халконов и ароматических кетонов при действии трехфтористого бора [180], а также при взаимодействии 1-фенил-3-(оксоциклогексил) — пропан-1-она с эфиратом трехфтористого бора и 1,3-дифенил-3-(2-оксоциклогексил) пропан-1-она с тем же реагентом и сероводородом:

$R = H, C_6H_5$; $BF_3O(C_2H_5)_2$; H_2S; BF_4^-; + $C_6H_5COCH_2CH_2C_6H_5$ „A"; + „A"

Выходы приведенных солей возрастают до 92% [179].

Систематические исследования реакций 1,5-дикетонов известных рядов с протонными кислотами — $HClO_4$, CF_3COOH, галогеноводородами (HCl, HBr, HJ), эфиратом трехфтористого бора и другими, показали, что образование солей пирилия протекает через 4Н-пираны [77, 78, 130, 179, 181, 182], а не α, β-непредельные 1,5-дикетоны:

HX; X^-

I а,б,г,и,к; V а,д; IX а,б; XVIII а,б — XXVIII а,б,г,и,к; XLV а,д; XLVI а,б; XLVII а — XXIX а,б,г,к; XLVIII а,б

I, XXVIII, XXIX: а) $R^1 = R^3 = R^5 = C_6H_5$, $R^2 = R^4 = H$; б) $R^1 = R^3 = R^5 = C_6H_5$. $R^2 = CH_3$, $R^4 = H$; г) $R^1 = R^5 = C_6H_5$, $R^2 = R^4 = CH_3$, $R^3 = H$; и) $R^1 = R^5 = C_6H_5$, $R^2 = R^3 = R^4 = H$; к) $R^1 = R^5 = C_6H_5$, $R^3 = CH_3$, $R^2 = R^4 = H$;

V, XLV: а) $R^1 = R^3 = C_6H_5$, $R^4 + R^5 = (CH_2)_4$, $R^2 = H$; д) $R^1 = C_6H_5$, $R^2 = R^3 = H$, $R^4 + R^5 = (CH_2)_4$;

IX, XLVI: а) $R^1 = R^3 = C_6H_5$, $R^4 + R_5 = (CH_2)_3$; б) $R^1 = C_6H_5$, $R^2 = R^3 = H$, $R^4 + R^5 = (CH_2)_3$;

XVIII, XLVII, XLVIII: а) $R^1 + R^2 = R^4 + R^5 = (CH_2)_4$, $R^3 = H$; б) $R^1 + R^2 = R^4 + R^5 = (CH_2)_4$, $R^3 = CH_3$ $X = BF_4$, Br, CF_3COO

Оказалось, что при действии на дикетоны I а, б, г, к бромистым водородом или эфиратом трехфтористого бора, а на 1,1-бис-(2-оксоциклогексил) алканы XVIII а, б эфиратом трехфтористого бора или трифторуксусной кислотой наряду с соответствующими солями пирилия образуются тетрагидропи-

раны XXIX [181] или пергидроксантены XLVIII [130, 183], соответственно. Следует заметить, что в случае 1,1-бис-(2-оксоциклогексил) алканов XVIII а, б взаимодействие с протонными кислотами осложняется образованием α, β-непредельных кетонов — продуктов внутримолекулярной кротоновой конденсации 1,5-дикетонов. 1,1-Бис (2-оксоциклогексил) алканы XVIII легко превращаются в условиях основного и кислотного катализа в трициклические β-кетолы.

XXIII. Их образование, как отмечалось выше, является обратимым процессом, в результате они могут превращаться с протонными кислотами в соли 9R-симм-октагидроксантилия XLVII, однако, частично имеет место необратимое превращение в результате дегидратации β-кетолов [131, 184, 187]:

R H⁺ H⁺ HO XXIII −H₂O H⁺ HX R XLVIII a,б R XVIII HX R X⁻ XLVII

R=H, CH_3; X=ClO_4, J_5

Образование тетрагидропиранов и пергидроксантена в реакциях 1,5-дикетонов с кислотами являются свидетельством диспропорционирования первоначально возникающих пиранов или их конденсированных аналогов. Пираны в описанных реакциях выступают акцепторами гидрид-ионов, что дает основание предположить следующую схему превращений 1,5-дикетонов в соли пирилия [130, 181, 183, 184]:

HX H⁺ X⁻ H⁺ H⁺ I, XVIII H H

Диспропорционирование пиранов при действии CF_3COOH, HBr и $BF_3O(C_2H_5)_2$ подтверждено экспериментально [130]. Следовательно, пираны оказывают действие подобное халконам, образуя при протонировании карбкатионы, связывающие водород в положении С-4.

Образование пиранов как промежуточных соединений при получении солей пирилия Симальти [170, 171] исключал на основании неудачных опытов, касающихся действия на

1,5-дикетоны бромистого водорода. Однако оказалось, что 1,5-дикетоны не только с HBr, но и с HCl, HJ образуют соли пирилия [179, 181—183]. Действие брома или иода на 1,5-дикетоны в среде уксусной кислоты приводит к бромидам или иодидам пирилия [171, 182], но механизм реакции в этом случае, видимо, отличается от механизма их взаимодействия с протонными кислотами. Вполне возможно, что в этом случае имеет место электрофильное замещение α-атомов водорода на бром и дальнейшее отщепление HBr с образованием α, β-непредельных 1,5-дикетонов, которые по выше приведенной схеме превращаются в соответствующие соли пирилия [169, 172, 182, 185].

Ди(2,2^1-оксоциклогексил) метан XVIII а с бромом и иодом образует соли симм-октагидро-ксантилия, тогда как с хлором гетероциклизация не имеет места [182].

Соли тиопирилия на основе 1,5-дикетонов были получены спустя 50 лет после того, как Дильтей [4, 5, 141—149] показал способность названных дикарбонильных соединений превращаться при действии кислот в соли пирилия. Первоначально образование солей связывали с окислительным действием кислот ($HClO_4$, H_2SO_4, $POCl_3$, $FeCl_3$ и других) [4, 5, 142, 144, 145, 153, 97, 161], сочетание которых с сероводородом, являющегося восстановителем, полагали, видимо, невозможным. Впоследствии было установлено, что хлорная кислота в концентрации $<60\%$ не проявляет окислительных свойств, а соли пирилия образуются и при действии на 1,5-дикетоны ПФК [186] и других кислот, не являющихся окислителями [179, 181—183]. Именно этим, вероятно, объясняется тот факт, что первые работы, касающиеся получения солей тиопирилия были посвящены изучению реакции циклизации 1,5-дикетонов с полисульфидами фосфора [112, 114, 188—192]. Оказалось, что в среде инертных растворителей — ксилола, толуола, диоксана и других, либо при «сплавлении» реагентов (без растворителя) образуются смеси соответствующих фосфатов, тио- и дитиофосфатов тиопирилия и дигидро- либо тетрагидротиопиранов [92, 117, 119, 122]:

R^3, R^4, R^2, R^5, R^1 — I, V, XII, XVIII $\xrightarrow{P_4S_{10}, t^0}$ III а-г, е, л; XXX а-г (X^-), IV а, е; XXXI а, XXXII

IV: а) $R^1=R^3=R^5=C_6H_5$, $R^2=R^4=H$; е) $R^1=R^5=C_6H_5$, $R^3=C_6H_4OCH_3-4$, $R^2=R^4=H$, XXX, XXXI: а) $R^1-R^2=R^4-$

$R^5=(CH_2)_4$, $R^3=H$; б) $R^1-R^2=R^4-R^5=(CH_2)_4$, $R^3=CH_3$; в) $R^1-R^2=R^4-R^5=(CH_2)_4$, $R^3=C_2H_5$; г) $R^1-R^2=R^4-R^5=(CH_2)_4$, $R^3=C_3H_7$-н;

XXXII: $R^1=R^5=C_6H_5$, $R^3=H$, $R^2=R^4=CH_3$; $X=H_2PO_4$, H_2PSO_3, $H_2PS_2O_2$. Тетра- и пентазамещенные 1,5-дикетоны I б, в, л в тех же условиях с полисульфидами фосфора образуют смесь солей тиопирилия III б, в, л ($X=H_2PO_4$, H_2PO_3, $H_2PO_2S_2$) и соответствующих 4Н-тиопиранов II б, в, л [119, 122].

Характер образующихся продуктов свидетельствует о том, что при взаимодействии 1,5-дикетонов с полисульфидами фосфора первоначально образуются 4Н-тиопираны, которые в зависимости от структуры и условий реакции диспропорционируются, превращаясь в соли тиопирилия и ди- либо тетрагидротиопираны [122]. Следует заметить, что кислоты, возникающие при распаде P_4S_{10} в случае проведения реакции в среде пиридина, связываются последним, в результате процесс взаимодействия 1,5-дикетонов с названным реагентом ограничивается образованием соответствующих 4Н-тиопиранов или их конденсированных аналогов. Однако не исключено, что реакции с P_xS_y в инертных растворителях и при сплавлении могут протекать и по механизму, включающему участие кислорода воздуха.

Наиболее широко и полно изучены реакции 1,5-дикетонов с сероводородом и кислотами, установлен общий характер механизма этих реакций и реакций 1,5-дикетонов с полисульфидами фосфора и с кислотами при образовании солей пирилия.

Выше было показано, что 1,5-дикетоны известных рядов I, V, XVIII и других с H_2S и хлористым водородом в среде метанола образуют, главным образом, 4Н-тиопираны или их конденсированные аналоги. При замене метанола на уксусную кислоту преобладающим процессом является солеобразование. Видимо, в растворе уксусной кислоты возрастает кислотность хлористого водорода и его протонирующее действие на 4Н-тиопираны. Наряду с тем, уксусная кислота оказывает стабилизирующий эффект на возникающие карбкатионы, способствуя диспропорционированию тиопиранов [72, 76, 101, 122, 190—192, 194, 195]:

$$\text{I, II, IX, XIV, XVIII, XX} \xrightarrow[CH_3COOH]{H_2S/HCl} \text{IIIа, г, е-к, XXXа-в, XXXIII-XXXVI } (Cl^-), \text{ IVа, г, е-к}, \text{ XXXII}$$

III: ж) $R^1=R^5=C_6H_4OCH_3$-4, $R^3=C_6H_5$, $R^2=R^4=H$; з) $R^1=R^5=C_{10}H_7$-2, $R^3=C_6H_5$, $R^2=R^4=H$; и) $R^1=R^5=C_6H_5$, $R^2=R^3=R^4=H$; к) $R^1=R^5=C_6H_5$, $R^2=R^4=H$, $R^3=CH_3$;

XXX: а) $R=H$, б) $R=CH_3$, в) $R=C_2H_5$;

XXXIII: $R^4+R^5=R^1+R^2=(CH_2)_3$, $R=H$;

XXXIV: а) $R^1=R^3=C_6H_5$, $R^2=H$, $R^4+R^5=(CH_2)_4$; д) $R^1=C_6H_5$, $R^2=R^3=H$, $R^4+R^5=(CH_2)_4$;

XXXV: а) $R^1=R^3=C_6H_5$, $R^2=H$, $R^4+R^5=(CH_2)_3$; б) $R^1=C_6H_5$, $R^2=R^3=H$, $R^4+R^5=(CH_2)_3$;

XXXVI: в) $R^1=C_6H_5$, $R^2=H$, $R^3=C_6H_3(OCH_3)_2$, $R^4+R^5=(CH_2)_2—C_6H_4—$.

Соли тиопирилия, тиациклогексаны и их конденсированные аналоги образуются при насыщении HCl и выдержке реакционной смеси в течение 24—48 часов в зависимости от исходного дикетона, при кратковременном действии HCl в составе продуктов реакции содержатся соответствующие 4H-тиопираны.

На скорость и глубину превращения 1,5-дикетонов с сероводородом и кислотами оказывают влияние число и характер замещающих групп в 1,5-пентандионах. Выше было отмечено, что 1, 5-, 1, 3, 5-замещенные пентандионы-1, 5, 1-арил-3(2-оксоциклопентил- или циклогексил) — пропан-1-оны и 1,1-бис(2-оксоциклопентил- или циклогексил) — метаны с сероводородом независимо от природы растворителя (CH_3OH, C_2H_5OH, CH_3COOH) и протонной кислоты образуют соответствующие соли тиопирилия и тиациклогексаны или их конденсированные аналоги [122, 190, 191, 192, 195].

Тетразамещенный пентандион-1,5 I г превращается в среде уксусной кислоты в соль III г и продукт неполного диспропорционирования — дигидротиопиран XXXII. Тетра- и пента-алкиларилзамещенные 1,5-пентандионы I б, в как в среде метанола, так и в среде уксусной кислоты с H_2S и HCl превращаются в 4H-тиопираны II б, в [122], а 1, 2, 4, 5-тетрафенилпентандион I л ни в метаноле, ни в уксусной кислоте с H_2S и HCl не взаимодействует [122].

Большой интерес представляют данные, касающиеся отношения к H_2S и протонным кислотам 1,5-пентандионов, содержащих в качестве заместителей ацидофобные фурильные радикалы [196]. Оказалось, что 1,5-ди (5R-фурил)-3R^3-1,5-пентандионы I о—р с H_2S и хлористым водородом или хлорной кислотой в среде уксусной кислоты образуют соответствующие хлориды или перхлораты тиопирилия II о—р с выходами 60—65%, тогда как дикетоны I с-ф, содержащие фурановое кольцо в положении С-3 с H_2S и HCl сохраняют его только в среде метанола, превращаясь в соли тиопирилия, а в отсутствие H_2S возникают соответствующие соли пирилия [196]. С теми же реагентами дикетоны I с—ф

в уксусной кислоте претерпевают более глубокие превращения, вызванные, видимо, расщеплением фуранового кольца.

$$\text{I о-р} \xrightarrow[CH_3COOH]{H_2S,\ HX} \text{III о-ф} \xleftarrow[CH_3OH]{H_2S,\ HCl} \text{I с-ф}$$

I: о) $R^3 = C_6H_4OCH_3{-}4$, $R = CH_3$; п) $R^3 =$ тиенил-2, $R = CH_3$; р) $R^3 = C_6H_5$, $R = H$; с) $R^1 = R^5 = C_6H_5$, $R = CH_3$; т) $R^1 = R^5 =$ тиенил-2, $R = CH_3$; у) $R^1 = R^5 =$ тиенил-2, $R = H$; ф) $R^1 = R^5 = C_6H_5$, $R = H$;

II: о) $R^1 = R^5 =$ 5-метил-фурил-2, $R^3 = C_6H_4OCH_3 = 4$; п) $R^1 = R^5 =$ метил-фурил-2, $R^3 =$ тиенил-2; р) $R^1 = R^5 =$ 2-фурил, $R^3 = C_6H_5$; с) $R^1 = R^5 = C_6H_5$, $R^3 =$ 5-метил-фурил-2; т) $R^1 = R^5$-тиенил-2, $R^3 =$ 5-метил-фурил-2; у) $R^1 = R^5 =$ тиенил-2, $R^3 =$ 5-метил-фурил-2; ф) $R^1 = R^5 = C_6H_5$, $R^3 =$ фурил-2; $X = Cl$, ClO_4.

Таким образом, в последнем случае растворитель играет решающую роль. Возможно, при действии кислот в метаноле скорость расщепления фуранового кольца ниже скорости солеобразования. В результате возникающий катион тиопирилия, снижая электронную плотность фуранового цикла, стабилизирует последний.

Большое влияние на способность 1,5-дикетонов превращаться в соли тиопирилия оказывают электронные факторы. Заместители электронодонорного характера в положениях С-1, С-3, С-5 способствуют солеобразованию. Так, дикетон I а в среде метанола с H_2S и HCl образует только 4Н-тиопиран II а, тогда как в тех же условиях пентадион I е превращается в смесь 4Н-тиопирана II е и соли тиопирилия III е (9%), а 1, 3, 5-три-(4-метоксифенил)-1, 5-пентадион I х ($R^1 = R^3 = R^5 = C_6H_4OCH_3$, $R^2 = R^4 = H$) образует соль тиопирилия III х с выходом ~46%. Аналогичный эффект наблюдается и при наличии п-метоксифенильных заместителей в рядах дикетонов XII, XIV [122, 194].

Влияние электронных факторов на процесс солеобразования особенно ярко проявляется на примере семициклических оксо-1, 5-дикетонов XII, на основе которых до последнего времени считалось невозможным получение соответствующих солей 5-оксо-тетрагидротиохромилия [104, 139]. Введение электронодонорных заместителей в структуру дикетонов XII в-д позволило получить соли 5-оксо-тетрагидротиохромилия XXXVII в-д с выходами 31—48%. Реакция успешно

протекала при действии на дикетоны XII в-д сероводорода и хлорной кислоты в среде уксусной кислоты: уксусный ангидрид (8:2) [197]:

XII, XIII: а) $Ar = R^3 = C_6H_5$, $R = H$; б) $Ar = R^3 = C_6H_5$, $R = CH_3$;

XII, XXXVII: в) $Ar = C_6H_5$, $R^3 = C_6H_4OCH_3$-4, $R = H$; г) $Ar = C_6H_4OCH_3$-4, $R^3 = C_6H_5$, $R = H$; д) $Ar = R^3 = C_6H_4OCH_3$-4, $R = H$

Аналогично реакция дикетонов XII в — д с хлорной кислотой или эфиратом трехфтористого бора [197] протекает с образованием солей пирилия. Продукты диспропорционирования — соответствующие 5-оксотиадекалины в составе реакционной смеси не обнаружены, по-видимому, вследствие того, что образующийся из уксусного ангидрида и $HClO_4$ ацетилперхлорат $CH_3^+COClO_4^-$ выступает акцептором гидрид-иона, способствуя солеобразованию. В случае дикетонов XII а, б в тех же условиях происходит гетероциклизация с образованием только соответствующих 5-оксо-4H-тиопиранов [104, 139].

Природа кислотного реагента оказывает влияние на солеобразование 1,5-дикетонов. В отличие от хлористого водорода более сильные протонные кислоты — бромистый водород и хлорная кислота способствуют увеличению скорости образования соответствующих солей тиопирилия, а в ряде случаев оказывают влияние и на глубину превращения дикетонов [72, 76, 82, 122, 198]. Так, при действии на дикетон I г сероводорода и бромистого водорода имеет место образование соли тиопирилия и тиациклогексана [198], тогда как с H_2S и HCl образуется соль III г и дигидротиопиран XXXII [194]:

Полное превращение 1, 3, 5-трифенил-1, 5-пентадиона I а с H_2S и HCl в уксусной кислоте происходит за 48 часов, тогда как в тех же условиях с $HClO_4$ требуется всего лишь 5—8 часов [194].

Особый интерес представляет трифторуксусная кислота, применение которой в реакциях 1, 5-дикетонов с H_2S способствует образованию солей тиопирилия и насыщенных циклических сульфидов — продуктов полного диспропорционирования [199—201]

I, V, IX, XIV, XVIII —(H_2S, CF_3COOH)→ III, XXX, XXXIV, XXXVI (CF_3COO^-) + IV, XXXI, XXXVIII, XXXIX, LXI

Следует отметить, что в изученных реакциях 1, 5-дикетонов с H_2S трифторуксусная кислота является растворителем и реагентом. Трифторуксусная кислота способствует диспропорционированию не только 4H-тиопиранов, но и 2, 3-дигидро-4H-тиопиранов, превращая последние в трифторацетаты тиопирилия и тиациклогексаны [198].

В случае взаимодействия арилзамещенных семициклических 1, 5-дикетонов V, IX с H_2S и такими кислотами, как HBr, $HClO_4$, наблюдается образование продуктов неполного диспропорционирования — 2, 4-диарил — 5, 6-три-(или тетра-) метилен-2, 3-дигидротиопиранов XLII а — в, XLIII а — г [90, 199—201] с H_2S и трифторуксусной кислотой возникают насыщенные сульфиды — 5, 6-полиметилентиациклогексаны XXXVIII, XXXIX и соответствующие трифторацетаты XXXIV, XXXV, [199]:

V а-в, g, е, u, к; n=2; IX а-г, n=1 —H_2S, CF_3COOH→ XXXIV а-в, g, е, u, к; XXXV а-г (CF_3COO^-), XXXVIII а-в, g, е, u, к; XXXIX а-г, XLII а-в; XLIII а-г

—H_2S, $HClO_4$, HBr→ XXXIV а-в, g; XXXV а-г (X^-), XLII а-в; XLIII а, XI а-в

V, XI, XXXIV, XXXVIII, XLII: а) $Ar=R^3=C_6H_5$, б) $Ar=C_6H_5$, $R^3=C_6H_4OCH_3-4$; в) $Ar=C_6H_5$, $R^3=C_6H_3(OCH_3)_2-3,4$; д) $Ar=C_6H_5$, $R^3=H$; е) $Ar=C_6H_4OCH_3$-4, $R^3=C_6H_5$; и) $Ar=C_6H_4OCH_3$-4, $R^3=H$; к) $Ar=R^3=C_6H_4(OCH_3)$-4; $n=2$.

IX, XXXV, XXXIX, XLIII: а) $Ar=R^3=C_6H_5$, б) $Ar=C_6H_5$, $R^3=H$, в) $Ar=C_6H_4OCH_3$-4, $R^3=H$, г) $Ar=C_6H_4OCH_3$-4, $R=C_6H_5$; $n=1$.

1-Арил-3-(2-оксоциклопентил) — или (2-оксоциклогексил) — пропан — 1-оны Vд, IXб при взаимодействии с H_2S и HBr или $HClO_4$ в среде уксусной кислоты как с H_2S и CF_3COOH претерпевают превращение в соответствующие соли XXXIVд, XXXVб и тиадекалин XXXVIIIд или 2-арил-5, 6-триметилен-1-тиациклогексан XXXIXб [179].

При действии H_2S и хлорной кислоты на дикетоны V а — в температуру реакции необходимо поддерживать выше 20 °С, так как реакция осложняется образованием меркаптопроизводных гидротиохроменов XI.

Влияние характера протонной кислоты можно проследить и на примере действия H_2S и галогеноводородных кислот на бис (2-оксоциклогексил) метан XVIIIа. В присутствии хлористого, бромистого, иодистого водорода в уксусной кислоте за 48 часов образуются соли с выходами 50, 60, 66%, соответственно, и пергидротиоксантены — 15,4; 20,4; 28% [122].

Важно отметить, что использование в реакциях 1,5-дикетонов I, V, IX, XVIII с H_2S апротонных кислот, в частности, эфирата трехфтористого бора, не изменяет направления их превращений [179, 198, 201, 203], и в этом случае продуктами реакции являются соли тиопирилия — фторбораты — III, XXX, XXXIII, XXXIV, XXXV ($X=BF_4$) и полностью или частично насыщенные сульфиды — тиациклогексаны или тиациклогексены и их конденсированные аналоги IV, XXXI, XXXII, XXXVIII, XXXIX, XI. Так, 1-арил-3 (2-оксоциклогексил)- и (3-оксоциклопентил)-1-пропаноны V д, IX б в отличие от 1, 3-диарил-3 (2-оксоциклогексил)- и (2-оксоциклопентил)-1-пропанонов V а, IX а с H_2S и эфиратом трехфтористого бора образуют наряду с солями XXXIV, а, д полностью насыщенные сульфиды XXXVIII д, XXXIX б, а не 5, 6-полиметилен-2, 3-дигидро-4Н-тиопираны XLII а, XLIIIа [179].

H_2S, $BF_3O(C_2H_5)_2$; BF_4^-

Va д; IXa,б — XXXIVa,д; XXXVa,б — XXXVIIIд; XXXIXб — XLIIa; XLIIIa

Скорость превращения дикетонов с H_2S в присутствии эфирата трехфтористого бора в значительной степени зависит от характера растворителя: в уксусной кислоте превращение дикетонов осуществляется за 20—36 часов, а в эфире время реакции составляет 120 часов и более [201, 179]. Видимо, в эфире протонирующим реагентом выступает $[F_3B:SH]^-H^+$, а анион BF^- возникает в результате диссоциации, так называемого «дикомплекса», существование которого обсуждается в литературе [204]:

$$(C_2H_5)O:\underset{F}{\overset{F}{B}}-F:\underset{F}{\overset{F}{B}}-F \rightleftharpoons [(C_2H_5)_2OBF_2]^+[BF_4]^-$$

Действие, аналогичное протонным кислотам на реакции 1, 5-дикетонов с сероводородом оказывают кислоты Льюиса: хлориды железа, олова, алюминия, сурьмы и другие. Реакции гетероциклизации 1,5-дикетонов протекают с выделением воды, в результате создаются достаточные условия для образования сильных протонных комплексных кислот, а, возможно, и гидролиза кислот Льюиса Хлорид железа обычно используют в растворе концентрированной соляной кислоты, в других случаях кислоту Льюиса добавляют в уксуснокислые растворы субстрата, заведомо создавая условия, необходимые для образования сильных протонных комплексных кислот [179].

Следует отметить некоторую специфику превращения 1, 3-диарил-3 (2-тетралонил)-пропан-1-онов XIV а — в в присутствии кислот. При действии хлорной и трифторуксусной кислот на дикетон XIV а (в среде уксусной кислоты) имеет место два конкурирующих процесса: классическое диспропорционирование 7, 8-бензо-5, 6-дигидро-4Н-тиохромена XV а и диспропорционирование с переносом водорода из положения 5, 6-алицикла соединения XV а, сопровождающегося ароматизацией последнего [19, 105, 106]:

а) $Ar = R^3 = C_6H_5$; б) $Ar = C_6H_5$, $R^3 = C_6H_4OCH_3$-п; в) $Ar = C_6H_5$, $R^3 = C_6H_3(OCH_3)_2$-3,4; $X = Cl$, ClO_4, CF_3COO

При действии H_2S и HCl в среде уксусной кислоты на дикетоны XIV а,б образуются соответствующие соли XXXVI а,б ($X = Cl$) и 2,4-диарил-7,8-бензо-5,6-дигидро-4Н-тиохроменов XV а,б. В случае реакции дикетона XIV в с H_2S/HCl или CF_3COOH в составе реакционной смеси наряду с соответствующей солью обнаружен только насыщенный сульфид XLI в [19, 105].

Отсутствие в составе продуктов реакции дикетонов XIV а,б с H_2S и HCl насыщенных сульфидов дает основание предположить иной механизм образования солей бензогидротиохромилия XXXVI а — г, чем в случае реакции дикетона XIV в с теми же реагентами [19], где имеет место классическое диспропорционирование 4Н-тиопирана XV в. Гладко протекают реакции 1,1-бис (2-оксо-циклогексил) алканов XVIII а — г с сероводородом и кислотами (HCl, HBr, $HClO_4$, CF_3COOH, $BF_3(OEt)_2$ и др.) в среде уксусной кислоты с образованием солей симм-октагидротиоксантилия XXX а — г и 9R-пергидротиоксантенов XXXI а — г. Трифторуксусная кислота выступает как реагент и растворитель. Реакция протекает во времени. Для полного превращения дикетонов в соли и пергидротиоксантены необходима выдержка реакционной смеси в зависимости от заместителя (R^3) и кислоты в течении 10—48 часов при обычной температуре [76, 95, 122, 200]:

$$\text{XVIII а-г} \xrightarrow[CH_3COOH]{H_2S/HX} \text{XXX а-г } (X^-) + \text{XXXI а-г}$$

а) $R^3 = H$, б) $R^3 = CH_3$, в) $R^3 = C_2H_5$, г) $R^3 = C_3H_7$ $X = Cl$, $Cl \cdot HCl$, Br, ClO_4, CF_3COO, BF_4, J

ПРЕВРАЩЕНИЕ СОЛЕЙ ПИРИЛИЯ В СОЛИ ТИОПИРИЛИЯ. РЕАКЦИЯ ВИЦИНГЕРА

В 1956 г. Вицингер установил возможность получения солей тиопирилия на основе доступных солей пирилия при последовательном действии сульфида натрия и хлорной кислоты [10, 11]:

$$\text{XXVIII } (ClO_4^-) \xrightarrow[\text{ацетон}]{Na_2S} [\ldots]Na^+ \xrightarrow{HClO_4} \text{III } (ClO_4^-)$$

R^1, R^3, $R^5 = C_6H_5$, $C_6H_4{-}OCH_3{-}4$, $C_6H_4N(CH_3)_2{-}4$, $CH{=}CHC_6H_5$, $CH{=}CHC_6H_4N(CH_3)_2$

Оказалось, что к подобным переходам способны и перхлораты винилгомологов пирилия [10, 11]. Реакция протекает успешно при наличии в положениях С-2 и С-6 арильных заместителей [10, 11, 176]. Для незамещенных или содержащих метильные группы в указанных положениях солей пирилия осуществить подобные переходы в вышеприведенных условиях не удается [10, 11, 207]. Так, были неудачными попытки осуществить переходы перхлоратов 2,6-дифенил- и 2,6-дифенил-4-метилпирилия в соответствующие соли тиопирилия [10, 11, 207]. Однако при использовании в качестве реагента гидросульфида натрия (NaHS) вышеназванные соли и перхлорат 2-метил-4,6-дифенилпирилия превращаются в соответствующие соли тиопирилия [205]. При сочетании в молекуле piранового и пирилиевого цикла в условиях реакции Вицингера имеет место обмен обоих атомов кислорода на серу с образованием солей замещенного 2-тиопиранилидентиопирилия [206]:

$$\xrightarrow[2.\ HClO_4]{1.\ Na_2S}$$

Подобные переходы характерны и для солей с другими анионами: J^-, BF_4^- [208].

Получение солей 3-азатиопирилия на основе соответствующих кислородных аналогов проводится модифицированным способом, используя в качестве реагентов сероводород и триэтиламин в растворе ацетонитрила при комнатной температуре [209]:

$$\xrightarrow[N(C_2H_5)_3]{H_2S,\ 0^0} R^5{-}\underset{\underset{S}{\|}}{C}{-}CH{=}\underset{\underset{R^3}{|}}{C}{-}NH{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}R^1 \underset{OH^-}{\overset{HClO_4}{\rightleftarrows}}$$

$R^1 = R^3 = R^5 = C_6H_5$; $R^1 = 4{-}CH_3C_6H_4$, $R^3 = R^5 = C_6H_5$; $R^1 = 4{-}ClC_6H_4$, $R^3 = R^5 = C_6H_5$; $R^1 = R^3 = C_6H_5$; $R^5 = C_6H_4Cl{-}4$, $R^1 = C_6H_5$, $R^3 = CH_3$, $R^5 = OC_2H_5$; $R^1 = C_6H_4Cl{-}4$, $R^3 = CH_3$, $R^5 = OC_2H_5$

В связи с доступностью солей пирилия синтез солей тиопирилия на их основе нашел широкое применение [70, 71, 80—82, 176].

Р. Петтит [218] впервые получил соли с незамещенным катионом тиопирилия в результате расширения цикла тиофена:

$X = Cl, Br; Y = ClO_4, J$

Более простыми в препаративном отношении являются способы получения вышеназванных солей на основе 1-тиациклогексан-3,5-диона [219] и тиопирона [22, 220]:

Аналогично получена соль с незамещенным катионом тиохромилия [22]:

СОЛИ ТИОПИРИЛИЯ ИЗ ТИОПИРОНОВ, ТИОПИРАНТИОНОВ, ТИАЦИКЛОГЕКСАНОНОВ

В литературе широко представлены реакции получения солей тиопирилия, их конденсированных и изоэлектронных аналогов на основе тиопиронов, тиохромонов, тиоксантонов и их изоэлектронных аналогов и изологов [22, 23, 176, 220—235].

При действии на тиопироны пятихлористым фосфором, хлористым тионилом, фосгеном или оксалилхлоридом образуются 4-хлорзамещенные соли тиопирилия [220, 221]:

а) $R^1 = R^2 = R^4 = R^5 = H$; б) $R^1 = R^5 = SCH_3$, $R^2 = R^4 = C_6H_5$; в) $R^1 = R^5 = C_6H_5$, $R^2 = R^4 = H$; г) $R^1 = R^5 = C_6H_5$,

$R^2=Cl$, $R^4=H$; д) $R^1=R^5=C_6H_5$, $R^2=R^4=H$; е) $R^1=R^5=$ $=SCH_3$, $R^2=R^4=CH_3$

Аналогичное превращение под действием пятихлористого фосфора претерпевает 2,6-дифенил-1-тиациклогексан-4-он, в результате образуется гексахлорфосфат 2,6-дифенил-4-хлортиопирилия [220, 221]. Исходными для получения солей тиопирилия могут быть 1-тиа-4,5-циклогексен-3-оны [89]:

$$\xrightarrow[CH_3COOH]{(CH_3CO)_2O} \quad \xrightarrow{CF_3COOH} \quad ClO_4^-$$

$R=H$, CH_3

2,6-Дифенил-2H-тиопиран-2-тион с алкилгалогенидами или диалкилсульфатом в бензоле превращается в алкилмеркаптотиопирилиевые соли, выходы последних достигают 80% [256]. В среде метанола с хлорной или иодистоводородной кислотами легко образуются соответствующие перхлораты либо иодид тиопирилия.

$$\xrightarrow[(RO)_2SO_2]{R\Gamma}$$

При действии галоидтионила либо оксалилгалогенида на 2H-тиопиран-2-тионы или 2H-тиопираноны наблюдается галоидирование с образованием солей 2-Br- или 2-Cl-4,6-дифенилтиопирилия [256]:

$$\xrightarrow[(COBr)_2]{(COCl)_2}$$

$X=O$, S; $Z=Y=Cl$; $Y=Br$, $Z=ClO_4$; $Z=Y=Br$; $Y=$ $=Br$, $Z=J$; $Y=Cl$, $Z=ClO_4$; $Y=Cl$, $Z=PCl_6$

Аналогично протекает образование соли с PCl_5.

Соли, содержащие хлор в положении С-2 были получены в условиях реакции Дильса-Альдера на основе замещенного 1,3-бутадиена и тиофосгена [257]:

$$\xrightarrow{t^o} \quad \xrightarrow{HClO_4}$$

$R^1 = R^4 = C_6H_5;\ R^2 = R^3 = H$

Выход соли достигает 85%.

Хлориды тиопирилия обычно гигроскопичны, их выделяют и идентифицируют в виде перхлоратов, иодидов и др. стабильных солей.

При действии на тиопироны и его конденсированные и изоэлектронные аналоги кислотами образуются соли 4-гидрокситиопирилия, 4-гидрокситиохромилия либо тиоксантилия [233] в зависимости от структуры исходного гетеропирона [232, 233]:

HClO4
NaHCO3
SbCl5
CH2Cl2
LiAlH4
HZ

X = O, S, Se; Z = ClO4, SbCl6, J

Гладко превращаются в соли тиопирилия 2Н- и 4Н-тиопиранолы при действии кислот — хлорной, иодистоводородной и др. [22, 23, 222]. Аналогично получают и соли пирилия [176, 223, 225].

Как правило, в качестве исходных соединений для получения 2Н- и 4Н-тиопиранолов используют 2Н- и 4Н-тиопироны, которые восстанавливают гидридом алюминия, алюмогидридом лития или боргидридом натрия [22, 23, 222]. Следует заметить, что восстановление 4Н-тиопиронов протекает успешно лишь при десятикратном избытке восстановителя, что связано с образованием комплексов, как и в случае их взаимодействия с реактивами Гриньяра [231]. Аналогично были получены многочисленные соли тиоксантилия [211, 226, 229, 201].

HX

$X = Cl,\ FeCl_4,\ BF_4,\ ClO_4,\ ZnCl_3$

Замечено, что при действии хлористого водорода на тиоксантгидрол образуется бесцветное и окрашенное хлорсодержащее соединение. Бесцветному веществу была приписана структура 9-хлортиоксантена, а окрашенному — хлорида тиоксантилия, указанные соединения способны к взаимным превращениям [230, 228]. Сульфоксиды тиоксантенов подобно сульфок-

сидам тиохроменов при действии минеральных кислот легко превращаются в соли тиоксантилия [228].

Известен также способ получения солей тиохромилия на основе 4-гидрокситиохромана [53, 54]:

Тиопироны, тиохромоны и тиоксантоны с реактивами Гриньяра образуют соответствующие гидроксилсодержащие сульфиды, которые при действии кислот (хлорной, хлористого водорода, иодистого водорода, трифенилметилперхлората, HBF_4 и др. превращаются в соли с катионами тиопирилия, тиохромилия либо тиоксантилия [201, 211]:

$$R^1 = R^5 = H,\ CH_3$$

Аналогично получают изоэлектронные аналоги названных солей [202, 224].

При действии на тиопироны алкилирующих реагентов — диметилсульфата и хлорной кислоты образуются соли 4-метокситиопирилия [234].

В мягких условиях с большим избытком алкилиодидов 2,4-диалкилтио-3,5-дифенил-2-(или 4)-тиопирантионы превращаются в иодиды 2,4,6-триалкилтио-3,5-дифенилтиопирилия. Аналогичное превращение имеет место и при действии на замещенный 4-тиопирантион фторборатом триметилоксония [235]:

$R,R^1 = CH_3,\ C_2H_5;\ X = J, BF_4$

В присутствии же каталитических количеств алкилиодидов тиопирантионы изомеризуются [235].

2-Тиопирантионы при действии α-бромкетонов легко превращаются в бромиды 2-ацилметилентио-тиопирилия [236, 237]:

$R^1 = H,\ C_6H_5,\ п\text{-}Cl\text{-}C_6H_4,\ п\text{-}CH_3C_6H_4;\ R^2 = H,\ CH_3,\ C_2H_5;\ R^3 = CH_3,\ п\text{-}CH_3C_6H_4$

Тиопиран-2-тионы при алкилировании иодистым метилом дают иодиды 2-метилтио-4,6-диарилтиопирилия, способные превращаться с анилином в фенилимино-2H-тиопираны, а с фенилгидразином в фенилгидразоны 2H-тиопиронов [247]:

$Ar = C_6H_5,\ C_6H_4OCH_3\text{-}4$

Большой вклад в химию тиопиронов, тиопирантионов и их конденсированных аналогов внесли Шёнберг [260—263] и Арндт [264, 265].

СОЛИ ТИОПИРИЛИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ

Хортман разработал способ получения солей тиопирилия [49, 238, 239, 241—243], 3-азатиопирилия [49, 245, 246], пирилия [49, 240], селенопирилия [244, 248] и пиридиния [247], содержащих в положении С-2 гетероцикла аминогруппу. В основе метода лежит реакция перхлоратов β-хлорвинилметиниммония (1) с тиоамидами карбоновых кислот (2), протекающая в среде уксусного ангидрида под влиянием третичных аминов и последующем действии хлорной кислоты [49, 238—246, 248]:

$$\underset{(1)}{Ar-\underset{Cl}{C}=CH-CH=\overset{+}{N}R_2\;X^-} + \underset{(2)}{S=\overset{NR''_2}{C}-CHR^1} \xrightarrow[2.\ HClO_4]{1.\ N(C_2H_5)_3} \underset{(3)}{\text{2-Ar-3-}R^1\text{-2-}NR''_2\text{-тиопирилий}\;ClO_4^-}$$

Ar = C_6H_5, C_6H_4—CH_3—4, C_6H_4Cl—4, $C_6H_4OCH_3$—4; R^1 = H, арил, CN, $CONH_2$; R = H, алкил.

Перхлорат β-хлорвинилметиниммония (1) послужил основой для получения многочисленных производных, способных при действии соответствующих реагентов превращаться в соли тиопирилия и их изоэлектронные аналоги, содержащие в гетероцикле функциональные группы [49, 238, 239, 248]:

$$(1) \xrightarrow{CH_3COR} Ar-\underset{Cl}{C}=CH-CH=CH-\underset{O}{\overset{\|}{C}}-R\;(4)$$

$$(1) \xrightarrow{YCH_2CN} Ar-\underset{Cl}{C}=CH-CH=C\begin{smallmatrix}Y\\CN\end{smallmatrix}\;(5)$$

$$(1) \xrightarrow{NaSR,\ NaSH} Ar-\underset{SR}{C}=CH-CH=\overset{+}{N}R'_2\;X^-\;(6);\quad Ar-\underset{S}{\overset{\|}{C}}-CH=CHNR'_2\;(7)$$

$$Y = CONH_2,\ COOH,\ CN,\ C\begin{smallmatrix}=S\\NH_2\end{smallmatrix}$$

Примером превращения производных β-хлорвинилметиниммония в соли тиопирилия могут служить следующие реакции [49, 238, 239]:

$$(5) \xrightarrow[CNCH_2C(=S)NH_2]{(CH_3)_2NH} (CH_3)_2N\overset{Ar}{C}=CH-CH=C\begin{smallmatrix}CN\\C(=S)-NH_2\end{smallmatrix}$$

$$(5) \xrightarrow[CNCH_2CONH_2]{Na_2S} Ar-\underset{SH}{C}=CH-CH=C\begin{smallmatrix}CONH_2\\CN\end{smallmatrix}$$

$$(7) \xrightarrow{YCH_2CN}$$

$$\xrightarrow{HX} \underset{(3)}{\text{2-Ar-5-}R'\text{-6-}NR''_2\text{-тиопирилий}\;X^-}$$

Аналогично получены соли 3-азатиопирилия [49, 239, 245, 246]:

$$Ar-\underset{Cl}{\underset{|}{C}}=CH-CH=\overset{+}{N}R_2\,ClO_4^- + R_2N\overset{S}{\overset{\|}{C}}NH_2\ (2) \longrightarrow$$

В качестве исходных для получения солей 3-азатиопирилия могут служить также 1,3-дикетоны или 1,1,3,3-тетраэтоксипропан (ацеталь глутарового альдегида) [239]:

$$R^2COCH_2COR^3 + S=C(NH_2)_2 \xrightarrow{HClO_4} \ldots \xleftarrow[HClO_4]{(2)} (C_2H_5O)_2CHCH_2CH(OC_2H_5)_2$$

$$\uparrow\downarrow\ (C_6H_5)_3\overset{+}{C}ClO_4^-$$

$$R^3-CH=CH-C(=O)R^2 + S=C(NH_2)Ar \xrightarrow{HClO_4} \ldots ClO_4^-$$

$R^1 = Ar,\ NR_2$

На основе перхлората β-хлорвинилметиниммония (1) по вышеприведенной схеме удалось получить и соли селенопирилия, содержащие аминогруппу в катионе [49, 244]:

$$Ar-\underset{SeH}{\underset{|}{C}}=CH-CH=C\begin{smallmatrix}Y\\CN\end{smallmatrix} \longrightarrow [\ldots NH] \xrightarrow{HX} \ldots NH_2\ X^-$$

$Ar = C_6H_5,\ C_6H_4OCH_3-4;\ Y = CONH_2COOH,\ COOC_2H_5$

КОНДЕНСИРОВАННЫЕ АНАЛОГИ СОЛЕЙ ТИОПИРИЛИЯ

Соли тиохромилия [52, 53, 54, 16, 40, 57, 219, 249, 250], нафтотиопирилия [249], фуро- [251] и тиено-тиопирилия [252, 253], дигидробензо[а]тиоксантилия [249] и др. [254, 255, 258] получают в результате внутримолекулярной карбоциклизации арилформилвинил-, арилацилвинил- арилпропанонилсульфидов и подобных соединений, протекающей под влиянием трифенилметилперхлората либо хлорной и других кислот:

$$\ldots S-CH_2-CH_2-C(=O)Ar \xrightarrow{Ph_3\overset{+}{C}ClO_4^-} \ldots ClO_4^- \quad [16]$$

$$\ldots S-C(R^3)=CH-C(=O)H \xrightarrow{HClO_4} \ldots R^3\ ClO_4^- \quad [249]$$

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{COOH} \xrightarrow[\text{2. AlCl}_3;\ \text{3. NaBH}_4]{\text{1. SOCl}_2} \text{(hydroxy-isothiochromane)} \xrightarrow[\text{2. HBF}_4]{\text{1. P}_2\text{O}_5} \text{(isothiochromylium) } BF_4^- \ [57]$$

Аналогично получены соли тиено 2,3-в-, фуро 2,3-с, фуро 3,2-с-тиопирилия и их конденсированные аналоги [251, 252]:

$$\xrightarrow[\text{2. SnCl}_4]{\text{1. SOCl}_2} \quad \xrightarrow[\text{2. Ph}_3\overset{+}{\text{C}}\text{ClO}_4^-]{\text{1. NaBH}_4} \quad ClO_4^-$$

$$\xrightarrow[\text{3. Ph}_3\overset{+}{\text{C}}\text{ClO}_4^-]{\text{1. P}_2\text{O}_5 \quad \text{2. LiAlH}_4} \quad ClO_4^-$$

$$\longrightarrow \quad ClO_4^-$$

Исходные сульфиды получают обычно путем взаимодействия α-хлор — либо β-хлорметилфуранов с эфирами α-меркаптокарбоновых кислот. Примером может служить следующая реакция [251]:

$$\text{(3-furyl)}CH_2Cl + HSCH_2COOCH_3 \xrightarrow{Na/CH_3OH} \text{(3-furyl)}CH_2SCH_2COOCH_3$$

В случае синтеза солей тиохромилия использовались тиофенолы и пропаргиловый альдегид [219] либо α, β-непредельные карбонилсодержащие соединения [52]:

$$\text{R}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{SH} + HC{\equiv}C{-}CHO \xrightarrow{HClO_4} \text{(thiochromylium) } ClO_4^-$$

$$\xrightarrow[\text{пиперидин}]{RCOCH{=}CHR^1} C_6H_5S{-}CH(R^1){-}CH_2{-}C(=O)R \xrightarrow{\text{ПФК}} \text{(thiochromylium) } X^- + \text{(thiochromane)}$$

$= H, CH_3$

Соли тиено 2,3-в тиопирилия получаются из α-меркаптотиофена и β-хлорпропионовой кислоты [258, 281]:

$$\text{(тиофен-2-тиол)} + Cl(CH_2)_2COOH \xrightarrow{NaHCO_3} \text{(тиофен-2-ил)}-S-CH_2-CH_2-C(=O)H$$

Соль тиено [3,2-в] тиопирилия получена при взаимодействии β-меркаптотиофена и ацетилацетона [253]. Последний был успешно использован и при получении перхлората индоло [2,3-в] тиопирилия [254, 259]:

$$\text{(индолин-2-тион, } N-R^4) + COR^3-CH(R^2)-COR^1 \xrightarrow{HCl} \text{(индоло[2,3-b]тиопирилий, } R^1, R^2, R^3, N-R^4) \; Cl^-$$

Соли фуро [2,3-в] и пирроло [2,3-в] тиопирилия получены на основе 3-(диметиламинометилен)-5-фенилфуран-2-тиона и 5-фенилпиррол-2-тиона, используя в качестве реагентов нитрил или метиловый эфир акриловой кислоты. Реакция проводится в неполярных растворителях в присутствии триэтиламина [255]:

$$\text{Ph-(X)-C(=S)-C}=CH-N(CH_3)_2 \xrightarrow{RCH=CH_2} \text{(дигидротиопиран, } N(CH_3)_2, R) \xrightarrow[OH^-]{t^0} \text{(тиопиран, } R) \xrightarrow{Ph_3\overset{+}{C}\overset{-}{ClO_4}} \text{(тиопирилий, } R) \; ClO_4^-$$

$X = O, N-CH_3$

R = CN, COOH, $COOCH_3$

В случае соединения (1 а) взаимодействие с акрилонитрилом имеет место и в отсутствии катализатора. Возникающие фуро (пирроло) дигидротиопираны при нагревании в слабощелочном растворе отщепляют диметиламин [255], образуя под влиянием тритилперхлората соответствующие соли. Приведенные данные свидетельствуют о том, что к настоящему времени соли тиопирилия подобно солям пирилия стали доступными соединениями.

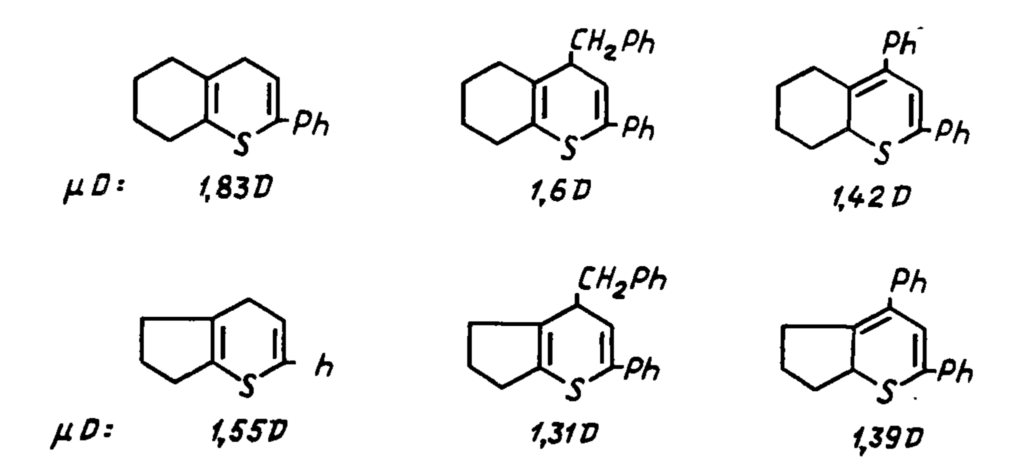
3. СВОЙСТВА ТИОПИРАНОВ

Простейшие, а также моноалкилзамещенные 2Н- и 4Н-тиопираны неустойчивы на воздухе и только при — 28° С в атмосфере азота сохраняются без изменений [20, 22, 32]. Введение заместителей, особенно арильных, увеличивает стабильность тиопиранового цикла. 2,4,6-Триарил-, тетра- и пентаалкиларилзамещенные тиопираны устойчивы в обычных условиях [83, 84], однако, при хранении на свету в присутствии кислорода воздуха изменяются — темнеют, «расплываются» [80], 4-Алкил-2,6-дифенилзамещенные тиопираны менее устойчивы в сравнении с 2,4,6-триарилтиопиранами [83].

Исследование физических свойств тиопиранов, в частности, определение их дипольных моментов позволило выявить некоторые структурные особенности этих соединений. Дипольный момент (ДМ) для 2,4,6-трифенил-4Н-тиопирана равен 1,35 Д [266]. При последовательной замене атомов водорода в положении С-3, а затем С-5 на CH_3— группы ДМ возрастает на 0,2 и 0,4 Д, соответственно. Если принять величины ДМ связей С—Н $(Sp^2)=0$, $\vec{H}$-C $(Sp^3)=0{,}4$, $\vec{CH_3}$—C $(Sp^2)=0{,}4$, то можно показать, что вклад, вносимый в суммарный ДМ каждой группой CH_3 в положении С-3 и С-5 тиопиранов II а — в, будет составлять 0,2 Д. Следовательно, изменение ДМ для тиопиранов II а-в обусловлено введением алкильных групп [266]:

	IIа	IIб	IIв	IIг
μД:	1,35Д	1,54Д	1,76Д	1,83Д

Дипольные моменты 5,6-полиметилен-4Н- и 6Н-тиопиранов варьируют в пределах 1,2—2 Д [267]. Обращает на себя внимание тот факт, что дипольные моменты 5,6-тетраметилен-4Н-тиопиранов приблизительно на 0,2—0,3 Д выше дипольных моментов соответствующих 5,6-триметилен-4Н-тиопиранов. Причиной может быть различный вклад в суммарный дипольный момент три- и тетраметиленовых заместителей. Введение в положение С-4 тиопиранового цикла бензильного заместителя приводит во всех случаях к одинаковому по величине (0,2—0,3 Д) уменьшению дипольного момента, что может быть свидетельством одинаковой геометрии гетероциклов в три- и тетраметилен-4Н-тиопиранах [267]:



ДМ для 6Н-тиопиранов меньше ДМ 4Н-тиопиранов. Причем это различие более выражено для 5,6-тетраметилен-6Н-тиопиранов (Δ0,41 Д) в сравнении с 5,6-триметилен-6Н-тиопиранами (Δ0,14 Д) [267].

Дипольные моменты 4R-2, 3-5, 6-бис (тетраметилен)-4Н-тиопиранов XIX находятся в пределах 1,36—1,65 Д [266]. Одинаковое значение дипольных моментов 2,4,6-трифенил-4Н-тиопирана (1,35 Д) IIa и 4-фенил-2,3,5,6-бис(тетраметилен)-4Н-тиопирана (1,36 Д) XIX д свидетельствует о том, что суммарный ДМ последнего складывается из тех же величин, что и ДМ первого, а дипольные моменты 2,3- и 5,6-тетраметиленовых групп взаимно компенсируются. Замена фенильной группы на алкильную или водород в тиопиране XIX д приводит к увеличению ДМ на ~0,3 Д [266]:

	Ph	H H	CH_3	C_2H_5
μД:	1,36Д	1,64Д	1,52Д	1,65Д
	XIX д	XIX а	XIX б	XIX в

Значения дипольных моментов сульфонов 4Н-тиопиранов изменяются в пределах 5,32—5,74 Д, что значительно выше соответствующих значений ДМ для сульфонов тетрагидротиопиранов, ДМ которых составляет 4,3—4,5 Д [268].

Квантово-химическое рассмотрение проблемы сопряжения в сульфонах позволяет сделать вывод о возможности перекрывания 3d-орбиталей серы с π-электронами ароматических и ненасыщенных заместителей в α-положении [269]. Атом серы при таком взаимодействии выступает в роли акцептора электронов, что должно приводить к повышению ДМ для сульфонов (мезомерный момент (μ_μ), и по-видимому, в основном за счет роста дипольного момента связей C—S. Для сульфонов 4Н-

тиопиранов μ_{μ}0,9—1,1 Д [268], что значительно выше, чем у дифенилсульфона (в сравнении с диалкилсульфонами), для которого μ_{μ}=0,5 Д. По-видимому, условия p-d-взаимодействия, т. е. условия перекрывания p-d-орбиталей C—S связей в сульфонах 4H-тиопиранов стерически более благоприятны, чем в дифенилсульфоне [268]. Однако различие в ДМ сульфонов тиопиранов и тиациклогексанов может быть связано также с различием геометрии их молекул и ростом полярности связи S=O в тиопиранах.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ 2H- и 4H-ТИОПИРАНОВ

С целью идентификации структур нам казалось полезным привести некоторые спектральные характеристики соединений, содержащих 2H- и 4H-тиопирановый цикл. **Электронные спектры тиопиранов** содержат две характерные полосы, положение и интенсивность максимумов которых зависит от положения двойных связей и заместителей в гетероцикле [20, 21, 26, 31, 71, 181, 266] (табл. 1). Так, в электронном спектре 2,4,6-трифенилтиопирана IIa (Λ_{max}235 нм (lg ε4,46) и 350 нм (lg ε3,25) [189, 266] наблюдается батохромный сдвиг длинноволновой полосы по сравнению с аналогичным спектром незамещенного 4H-тиопирана (Λ_{max}236—238 нм (lg ε3,7) и 278 нм (lg ε3,4) [20, 21, 26].

Следует отметить, что наибольшее влияние на положение полос в электронных спектрах 4H-тиопиранов оказывают заместители в положениях C-3 и C-5 и в меньшей степени заместители в положении C-4 [266, 71, 189]. УФ-спектры конденсированных аналогов приведены в работах [266, 267].

Как и следовало ожидать, в электронном спектре незамещенного 2H-тиопирана в связи с появлением сопряженной системы связей отмечается батохромный сдвиг длинноволновой (второй) полосы поглощения по сравнению с соответствующим 4H-тиопираном в отличие от замещенных 2H-тиопиранов, для которых наблюдается батохромный сдвиг первой полосы [30,71] (табл. 1).

Для 2,4-диарил-5,6-полиметилен-6H-тиопиранов наблюдается значительный батохромный сдвиг длинноволновой полосы (Λ_{max}252—258, 353—360 нм) в сравнение с 2,4-диарил-5,6-полиметилен-4H-тиопиранами Λ_{max}220—225, 234—237, 296—298 нм) [276].

Спектральные характеристики 2H- и 4H-тиохроменов приведены в обзоре [276].

В ИК-спектрах 2H- и 4H-тиопиранов обычно содержатся две характерные полосы поглощения C=C связей гетероцикла —1535 и 1565 $см^{-1}$ для 2H-тиопиранов и 1600, 1640 $см^{-1}$ для несопряженных C=C связей 4H-тиопиранов [26,30].

ИК-спектры 2,4,6-триарилзамещенных 4H-тиопиранов мало отличаются по положению полос валентных колебаний C=C свя-

Таблица 1

Электронные спектры тиопиранов

Тиопиран	$\lambda_{нм}$ max	lg ε	Тиопиран	$\lambda_{нм}$ max	lg ε
4H-тиопиран [20, 21, 26]	236—238 278	3,7 3,4	2, 3, 5, 6-тетрафенил-4H-тиопиран [266]	226 250—290	4,57 4,25
2, 4, 6-трифенил-4H-тиопиран [26, 66, 189, 72]	234 (235) 312 (350)	4,5 (4,46) 3,4 (3,20)	2, 4, 4, 6-тетрафенил-4H-тиопиран [266]	233 237	4,48 4,45
3-метил-2, 4, 6-трифенил-4H-тиопиран [266]	224 310	4,2 3,3	4-метил-2, 4, 6-трифенил-4H-тиопиран [71]	235	4,4
3, 5-диметил-2, 4, 6-трифенил-4H-тиопиран	222 282	4,3 3,2	2H-тиопиран [25, 30]	231 324	3,36 3,69
			3, 5-дифенил-2H-тиопиран [270]	270 304	4,49 3,69
3, 5-диметил-2, 6-дифенил-4H-тиопиран	220 280	4,5 3	2-метил-2, 4, 6-трифенил-2H-тиопиран	257 347	4,32 3,57

зей (1595—1600, 1620—1640 см$^{-1}$) от незамещенного 4Н-тиопирана (1600, 1640 см$^{-1}$), что объясняется не большим влиянием заместителей на $\nu_{C=C}$. Значительное смещение полос поглощения С=С связей в коротковолновую область наблюдается в случае 9-R-симм-октагидротиоксантенов и их кислородных аналогов. (табл. 2). Введение заместителя в положение С-9 симм-октагидроксантена и симм-октагидротиоксантена приводит к некоторому смещению обеих полос в низкочастотную область. Причем введение заместителя в большей степени оказывает влияние на положение полос поглощения в ИК-спектрах 9-R-симм-октагидротиоксантенов, чем их кислородных аналогов [130, 137, 86]. Последние поглощают в более высокочастотной области, чем 9-R-симм-октагилротиоксантены [137].

Таблица 2

ИК-спектры 9R-симм-октагидротио- и симм-октагидроксантенов

Соединение	R	ν C=C
1	2	3
S		1600, 1640
R, S, XIX [137]	H	1670, 1700
	CH_3	1660, 1685
	C_6H_5	1640, 1688
	$CH_2C_6H_5$	1641, 1665
	n-$C_2H_5OC_6H_4$	1650, 1680
O		1660, 1700
R, O, XXIV [137]	H	1690, 1730
	C_6H_5	1682, 1719
	$CH_2C_6H_5$	1680, 1718
	n-$C_2H_5OC_6H_4$	1680, 1719

Расщепление частот в области валентных колебаний С=С в спектрах симм-октагилротиоксантенов указывает на взаимодействие двойных связей в 4Н-тиопирановом цикле, обусловленное, по-видимому, участием неподеленной пары р-электронов гетероатома в сопряжении с двойными связями [137].

В ПМР-спектрах незамещенного 4Н-тиопирана наблюдаются резонансные сигналы винильных протонов при δ5,5 и 5,9 м. д. (3Н,5Н и 2Н,6Н соответственно), а также сигнал

протонов 4Н при δ2,8 м.д., в спектрах 2Н-тиопиранов отмечаются сигналы при δ5,59 м.д. (4Н,5Н,6Н), 5,60—5,10 м.д. (3Н) и 3,19—3,00 м.д. (2Н) [25, 32].

Для 4Н-тиохроменов значение сигналов 3Н и 4Н изменяется в зависимости от природы и положения заместителей в пределах 5,85—6,17 м. д. и 3,19—4,54 м. д., соответственно, что можно объяснить различием индукционных эффектов заместителей [55, 74].

Сочетание 4Н-тиопиранового кольца с алициклом, как это имеет место в 5,6-тетраметилен-4Н-тиопиранах, приводит к смещению сигнала 4Н в сильное поле по сравнению с соответствующими 5,6-триметилен-4Н-тиопиранами и особенно с 4Н-тиохроменами, в то время как положение сигнала 3Н почти не меняется [272]. Для 2Н-тиохроменов сигнал протонов 2Н и 3Н меняется в зависимости от положения и природы заместителей в ароматическом гетероцикле в пределах 3,32—4,79 м. д. и 5,64—6,20, м. д., соответственно [16, 52, 55, 60, 74, 89, 276].

ПМР — спектр симм-октагидротиоксантена XIX а содержит два мультиплетных сигнала 1,66 и 1,88 м. д., обусловленных взаимодействием протонов 2Н, 3Н, 6Н, 7Н, и 1Н, 4Н, 5Н, 8Н, и синглет двух протонов в положении С-9 при δ2,49 м. д. Введение алкильных радикалов в положение С-9 приводит к смещению сигнала протонов 1Н, 4Н, 5Н, 8Н в область слабого поля на 0,23 м. д. [201], что можно объяснить их взаимодействием с заместителем. При введении в положение С-9 арила синглет протона 9Н наблюдается при δ3,3—3,35 м. д. [130]. В ПМР-спектре тиоксантена два протона при С-9 дают синглет в еще более слабом поле при δ3,8 м. д., что объясняется влиянием диамагнитной анизотропии арильных циклов.

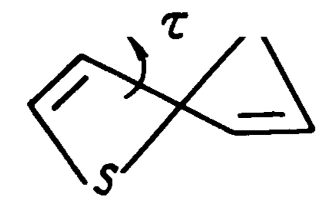
Большой интерес представляет вопрос о структуре 4Н-тиопиранового кольца. **Рентгеноструктурные исследования** свидетельствуют о том, что замещенные 4Н-тиопираны имеют конформацию уплощенной ванны. Так, по данным рентгеноструктурного анализа [138] тиопирановое кольцо 4-бензил-2,3,-5,6-бис(тетраметилен)-4Н-тиопирана XIX имеет конформацию уплощенной и несколько искаженной ванны, бензильный заместитель в положении С-4 имеет псевдоаксильную ориентацию Длины связей S—C в =C—S—C= 1,772 и 1,748Å, экзоциклический угол C—S—C — 102,1^0, трициклическая система в целом имеет цисоидную конфигурацию [138]. В 2,4-дифенил-5,6,7,8-тетрагидро-4Н-тиохромене кольцо имеет конфигурацию сильно уплощенной ванны с псевдоаксиальным фенильным заместителем в положении С-4. Длины связей C—S в =C—S—C= 1,752 Å, и 1,757Å, экзоциклический угол C—S—C 103,3^0, фенильный заместитель в положении С-2 повернут относительно плоскости гетероцикла на 22,4^0, что позволяет сделать вывод о возможном его сопряжении с π-связями

гетероцикла. Длины С=С связей в гетероцикле совпадают со стандартными их значениями [121].

Известны данные рентгеноструктурного исследования двух тетразамещенных 2Н-тиопиранов [273, 274], которые свидетельствуют о том, что в отличие от4Н-тиопиранов 2,3,5,6-замещенные 2Н-тиопираны имеют конформацию искаженного кресла [273, 274], длины связей S-C (sp^3) и S-C (sp^2) составляет 1,82 А и 1,71 А, соответственно. Связь S-C (sp^2) в 2Н-тиопиранах несколько короче соответствующей связи и 4Н-тиопиранах. Связи, образуемые насыщенным атомом углерода в 2Н-тиопиранах близки к стандартным [273, 274]. Среднее значение длины двойных и одинарных связей в 2Н-тиопирановом цикле составляет 1,36Å, и 1,46 Å, соответственно [273, 274].

Значения длин связей и угла изгиба для незамещенного тиопирана, вычисленные различными квантово-химическими методами, не совпадают. Более близкими к экспериментальным являются длины связей, рассчитанные методом МЧПДП/3. Метод ППДП/БУ значительно завышает длины связей в тиопиранах [275] (табл. 4].

Квантовохимические исследования показали, что в незамещенном 4Н-тиопирановом цикле двойные связи слабо взаимодействуют через сернистый мостик. Отсутствие $p\pi$-сопряжения объясняется плохим перекрыванием орбиталей π-связи с $3p\pi$-АО атомов серы вследствие неплоского строения 4Н-тиопиранового цикла [275].





2Н-тиопиран *4Н-тиопиран*

Рентгеноструктурные исследования касаются полизамещенных и конденсированных тиопиранов, а квантовохимические расчеты — незамещенных 2Н- и 4Н-тиопиранов, что, вполне возможно, и приводит к различию в оценке их структуры. Однако изучение спектров ПМР 5,6-тетра- и триметилен-4Н-тиопиранов [272] показало, что гетероцикл представляет собой искаженную ванну, причем конформационная подвижность тиопиранового кольца изменяется в зависимости от заместителя в положении С-4. Введение заместителя в С-4 5,6-тетраметилен-4Н-тиопиранов способствует стабилизации конформера с псевдоаксиальным положением за-

Химические сдвиги (δ м. д.) протонов,

Соединение	δ м.д.		
	3H, 5H	4H	2H, 6H
1	2	3	4
H, H; H 5 4 3 H; H 6 1 2 H; S [25]	5,5	2,8	5,9
H; H; H; H, H; S [32]	5,60-5,10(3H)	5,59(4H,5H,6H)	3,19-3,0(2H)
H, C_6H_5; C_6H_5, C_6H_5; S [92]	5,9	4,45	
H, C_6H_5; R, H; m-C_4H_9, C_6H_5; S а) $R=CH_3$	5,78	4,41	
б) $R=C_6H_5$	5,69	4,06	
$C_6H_4OCH_3$; C_6H_5, C_6H_5; S	5,98	4,84	
C_6H_5; n-$CH_3OC_6H_4$, $C_6H_4OCH_3$-n; S	5,88	4,45	
C_6H_5; $C_{10}H_7$, $C_{10}H_7$; S	6,05	4,5	
H, R; H; C_6H_5; S [272] $R=H$	5,9	2,93	
$R=CH_3$	5,85	2,85	
$R=C_2H_5$	5,90	2,80	
$R=CH_2C_6H_5$	5,73	3,08	
$R=C_6H_5$	5,90	3,97	

местителя, направленным к сере, что приводит к значительному возрастанию КССВ (до ~5,9±0,3 гц, при отсутствии взаимодействия между заместителями при С-4, и С-5, $^3J_{3,4}$ остается в пределах 4,4±0,3 гц) [272].

Увеличение константы спин-спинового взаимодействия можно объяснить не только возрастанием роли конформера

Таблици 3

замещенных 4H- и 6H- тиопиранов

Соединение	δ м.д.		
	3H, 5H	4H	2H, 6H
1	2	3	4
[90] R=H	5,8	3,14	
R=C_2H_5	5,70	3,30	
R=$CH_2C_6H_5$	5,62	3,50	
R=C_6H_5	5,92	4,28	
[130] R=CH_3		2,33	
R=C_3H_7-n		2,36	
R=C_6H_5		3,38	
R=C_6H_4Cl-n		3,35	
[105]	6,03	4,63	
[272] R=H	6,20	5,0	
R=CH_3	6,18	4,93	
[92]	6,25		4,62
[90, 272] R=C_6H_5	6,25		4,05
R=C_6H_4OCH-n	6,18		3,95
R=$C_6H_3(OCH_3)_2$	6,23		3,97
R=H	6,70		4,03
R=$CH_2C_6H_5$	6,63		3,96

с псевдоаксиальным заместителем, но и изменением угла между нодальними плоскостями двойных связей гетероцикла. Выше приведенные результаты рентгеноструктурного анализа [121, 138] показывают, что в зависимости от числа и природы заместителей в гетероцикле этот угол изменяется, а в фрагменте -C — S — C- ванна «выпла-

Таблица 4

Вычисленные значения длин связей (A°), угла изгиба φ 4H-тиопирана и угла кручения τ связи C (sp^2) — C (sp^2) в 2H-тиопиранах [275]

Связи	4H-Тиопиран			2H-Тиопиран		
	Предполож.	ППДП/БУ	МЧПДП/3	Предполож.	ППДП/БУ	МЧПДП/3
R [S—C (sp^2)]	1,78	1,969	1,743	1,75	1,949	1,734
R [S—C (sp^3)]	—	—	—	1,82	1,981	1,786
R [C (sp^2)=C (sp^2)]	1,35	1,401	1,332	1,36	1,400	1,344
R [C (sp^2)—C (sp^2)]	—	—	—	1,46	1,529	1,466
R [C (sp^2)—C (sp^3)]	1,51	1,543	1,500	1,52	1,545	1,481
φ	1,425	180	180	—	—	—
τ	—	—	—	18,1	0	0

щивается», что может привести к взаимодействию p-электронов серы с π-электронами C=C связей. Однако, эти выводы не коррелируют с данными квантовохимических расчетов [275]. Следует подчеркнуть, что ПМР-данные касаются состояния молекул в растворе. Рентгеноструктурный анализ оценивает ее состояние в кристаллическом состоянии, а квантовохимические расчеты касаются только незамещенного тиопиранового цикла.

СОЛЕОБРАЗОВАНИЕ ТИОПИРАНОВ И ИХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ АНАЛОГОВ

Одним из важных и наиболее характерных свойств тиопиранов является их способность в обычных условиях превращаться в соли тиопирилия при действии кислот и других реагентов.

Так, простейший тиопиран образует галогениды тиопирилия при насыщении его раствора в хлороформе хлором при —40° или при действии иода в водноацетоновом растворе, бром в подобных условиях присоединяется по двойным связям. Соль возникает и при действии пентахлорида фосфора [22, 23, 202]:

Br, Br, Br, Br, S ← Br_2 — S — Cl_2, J_2 / PCl_5 → S$^+$ X^-

X=Cl,J

Следует заметить, что конденсированный аналог тиопирана — тиоксантен при действии брома в растворе четы-

рехлористого углерода превращается в пербромид тиоксантилия [277]:

Симм-октагидротиоксантен с иодом образует иодид симм-октагидротиоксантилия XXX а [184]:

При действии на 4H-тиопираны трифенилметилперхлоратом имеет место количественное их превращение в перхлораты тиопирилия [23, 27]:

$R^1 = H, CH_3$; $R^2 = H, CH_3$; $R^3 = H, CH_3, C_2H_5, C_3H_7$

2H-Тиопираны, содержащие функциональные группы в гетероцикле, с трифенилметилперхлоратом образуют соответствующие перхлораты тиопирилия, представляющие значительный интерес в научном и прикладном отношении [40, 43]:

$R^1 = CHO, COCH_3, CONH_2, Cl$; $R^2 = H, C_6H_5$; $R^3 = CH_3$, п-$CH_3OC_6H_4$

Иодиды тиопирилия с функциональными группами в катионе возникают в результате реакции тиопирантионов с иодистым метилом [41]:

Легко взаимодействуют с трифенилметилперхлоратом изоэлектронные и конденсированные аналоги тиопиранов [23, 40, 74, 276, 278—282]:

$X = O, S$; $Z = ClO_4$, $SbCl_6$

Гладко протекает солеобразование тиопиранов при использовании в качестве реагентов гексахлорантимоната трифенилметила [278] и трет-бутилхлорида [167]. Карбкатионы названных реагентов, выступая акцепторами гидрид-иона, окисляют тиопираны до соответствующих солей, восстанавливаясь до углеводородов — трифенилметана и изобутана наряду с тем, триметилперхлорат является сильным дегидрирующим средством, превращая тиациклогексаны в соли тиопирилия [11].

ОТНОШЕНИЕ ТИОПИРАНОВ К КИСЛОТАМ

При действии протонных кислот тиопираны способны диспропорционироваться, образуя соли тиопирилия и тиациклогексаны либо дигидротиопираны в зависимости от их строения и природы кислоты [93, 95, 136, 198, 200, 285—287]:

II а, б, г-к, х → (HX) III а, б, г-к, х, IV а, б, г-к, х, XXXII

а) $Ar = R^3 = C_6H_5$, $R^2 = R^4 = H$; б) $Ar = R^3 = C_6H_5$, $R^2 = CH_3$, $R^4 = H$; г) $Ar = C_6H_5$, $R^2 = R^4 = CH_3$, $R^3 = H$; д) Ar = тиенил, $R^3 = C_6H_5$, $R^2 = R^4 = H$; е) $Ar = C_6H_5$, $R^3 = C_6H_4\text{-}OCH_3$—п, $R^2 = R^4 = H$; ж) $Ar = C_6H_4\text{-}OCH_3$—п, $R^3 = C_6H_5$, $R^2 = R^4 = H$; з) $Ar = 2\text{-}C_{10}H_7$, $R^3 = C_6H_5$, $R^2 = R^4 = H$; и) $Ar = C_6H_5$, $R^2 = R^3 = R^4 = H$; к) $Ar = C_6H_5$, $R^3 = CH_3$, $R^2 = R^4 = H$; х) $Ar = R^3 = C_6H_4\text{-}OCH_3$-п, $R^2 = R^4 = H$; $X = Cl$, Br, ClO_4, CF_3COO, BF_4, $FeCl_4$

Ди- и тризамещенные 4Н-тиопираны II а, д, е, ж, и, к, х диспропорционируются в среде уксусной кислоты при действии протонных кислот (HCl, HBr, $HClO_4$, CF_3COOH), а также при действии хлорида железа в присутствии соляной кислоты или эфирата трехфтористого бора в указанном растворителе и других кислот [93, 95, 136]. Дизамещенные и содержащие электронодонорные заместители тризамещенные 4Н-тиопираны II е, ж, и, к, х диспропорционируются под влиянием вышеприведенных протонных кислот даже в среде метанола. Тетразамещенный тиопиран II г диспропорционируется при действии HCl, $HClO_4$ и $BF_3O(C_2H_5)_2$ в среде уксусной кислоты, образуя соответствующую соль III г и дигидротиопиран XXXII [198] и только при действии трифторуксусной кислоты, используемой в качестве среды и реагента, имеет место полное диспропорционирование до трифторацетата тиопирилия III г и тиациклогексана IV г [200]. Аналогично трифторуксусной кислоте действует бромистый водород в уксусной кислоте, превращая тиопиран II г в соль III г и тиациклогексан IV г [198]. Следует заметить, что кислотность бромистого водорода в неводных растворах на два порядка выше, чем у хлористого водорода.

2-Фенил-5, 6-полиметилен-4Н-тиопираны VIII д, X б при взаимодействии с хлорной кислотой претерпевают полное диспропорционирование, тогда как тиопираны VIII а, XXI, LI, содержащие в С-4 арил, в аналогичных условиях дают соответствующие дигидротиопираны XLII, LII а и соль XXIV а [93, 95, 121, 199, 288]:

C_6H_5, C_6H_5, VIIIa, H^+, C_6H_5, C_6H_5, XXI, $HClO_4$ / CH_3COOH → C_6H_5, C_6H_5, ClO_4^-, XXXIVa + C_6H_5, C_6H_5, XLIIa

C_6H_5, C_6H_5, LIa —$HClO_4$→ C_6H_5, C_6H_5, LIIa + XXXIVa

$(CH_2)n$, C_6H_5 —$HClO_4$→ $(CH_2)n$, C_6H_5, ClO_4^- + $(CH_2)n$, C_6H_5

VIIIg, Xб: n=2; Xg: n=1 XXXIVg, XXXVб XXXVIIIg, XXXIXб

И только при использовании CF_3COOH в качестве среды и реагента соединения VIII а, XXI, LI образуют соль XXXIV а и 2, 4-дифенилтиадекалин XXXVIII а [288].

Тилак [52, 63, 68, 74, 75, 290] на примере реакции

2H-тиохроменов впервые показал их способность при действии полифосфорной и хлорной кислот диспропорционироваться за счет межмолекулярного переноса гидрид-иона, в результате чего имеет место образование солей тиохромилия и тиохроманов:

9R-Симм-октагидротиоксантены XIX претерпевают полное диспропорционирование при действии кислот: $HClO_4$, CF_3COOH, $BF_3O(C_2H_5)_2$, $AlCl_3$, $FeCl_3$, CH_3COOH, HCl и других. Однако, под влиянием хлористого водорода в среде уксусной кислоты диспропорционируются только 9-алкилзамещенные симм-октагидротиоксантены XIX а — в, тогда как 9-арилзамещенные в аналогичных условиях изменений не претерпевают [76, 78, 85, 130, 131, 285, 286]:

XIX а-в → (HX) XXX а-в + XXXI а-в

а) R=H, б) $R=CH_3$, в) $R=C_2H_5$; X=Cl, Br, CF_3COO, ClO_4, $FeCl_4$, $AlCl_4$, H_2PO_4

В ряде случаев наблюдается образование дигидротиопиранов, способных при действии трифторуксусной кислоты диспропорционироваться [289, 293]:

Это дает основание сделать предположение относительно того, что процесс диспропорционирования тиопиранов протекает ступенчато.

Акцепторами гидрид-ионов являются карбкатионы, возникающие при протонировании тиопиранов; в результате имеет место межмолекулярный перенос гидрид-ионов и образование соли и дигидротиопиранов с последующим полным насыщением тиопиранового цикла. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что образование тиациклогексанов при диспропорционировании тиопиранов протекает по типу реакции ионного гидрирования

Способность тиопиранов подвергаться ионному гидрированию при действии $CF_3COOH-SiH(C_2H_5)_3$ была показана в ряде работ, причем возникающие насыщенные сульфиды были идентичны изомерам, полученным при диспропорционировании 4Н-тиопиранов [294, 295]. Применение в качестве протонирующего реагента CF_3COOD позволило определить место протонирования 4Н-тиопирановых циклов. При этом оказалось, что образуются 3,5-дидейтерированные тиациклогексаны, аналогичные возникающим при ионном гидрировании $CF_3COOD/Si\ H(C_2H_5)_3$ [284, 294, 295]:

а) $R^3=C_6H_5$, $R^2=R^4=H$; б) $R^3=C_6H_5$, $R^2=CH_3$, $R^4=H$; в) $R^3=C_6H_5$, $R^3=R^4=CH_3$; г) $R^2=R^4=CH_3$, $R^3=H$; у) $R^2=R^3=R^4=CH_3$; ч) $R^2=R^4=CH_3$, $R^3=C_2H_5$

Как при ионном гидрировании, так и при диспропорционировании замещенных 4Н-тиопиранов II а, б, г, у, ч возникает один и тот же изомер насыщенного сульфида IV а, б, г, у, ч, отличающийся определенной конформационной жесткостью, молекула которого имеет закрепленную конформацию кресла с экваториальным положением фенильных групп при С-2 и С-6 и аксиальной ориентацией метильных при С-3, С-5. Рентгеноструктурный анализ показал, что в кристаллическом состоянии молекула тетразамещенного тиациклогексана IV г имеет конформацию с экваториальными арилами и аксиальными метильными группами [294, 295]

Межмолекулярный гидридный перенос и образование при протонировании карбкатионов в С-2 и С-6 подтверждается экспериментально. Установлено, что при взаимодействии 4-дейтерий-3-метил-2,4,6-трифенил-4Н-тиопирана II б (Д) с трифторуксусной кислотой продуктами реакции является соль III б ($X=CF_3COO$) и 2,4,6-тридейтерий-3-метил-2, 4, 6-трифенилтиациклогексан IV б (Д) [294, 295]:

Выше отмечалось, что при изомерных конденсированных сульфида [с 4Н-, 6Н-тиопирановыми циклами VIII а, LI и с экзоциклической двойной связью XXI] с трифторуксусной

кислотой образуют соль XXXIVa и один и тот же 2,4-дифенилтиадекалин XXXVIIIa [288]. Изучение реакций указанных изомеров с дейтеротрифторуксусной кислотой показало, что 5,6-тетраметилен-4H- и 6H-тиопиран VIIIa, LI образуют трифторацетат XXIVa и 3Д-, 9Д-2,4-дифенилтиадекалин XXXVIIIa [288], что подтверждает общую схему диспропорционирования и дает представление о характере промежуточных карбкатионов [288].

Образование сульфида XXXVIII а из тетрагидро-6H-тиохромена LI служит доказательством механизма его диспропорционирования через 5-Д-2,4-дифенил-5,6-тетраметилен-2H-тиопиран «А», возникающий при восстановлении диеновой системы связей в положении — 1,4 [288]:

Сульфид XXI при взаимодействии с CF_3COOD первоначально изомеризуется в тетрагидро-4H-тиохромен VIII а (Д), который далее диспропорционируется, образуя дейтерированную соль XXXIVa (8Д) и 2,4-дифенил-3Д-, 8Д-, 9Д-тиадекалин XXXVIII а. Последние были выделены и охарактеризованы. Наряду с тем, в составе продуктов реакции содержится насыщенный сульфид, которому предположительно приписана структура «Б» [288, 289]:

Тилак [52, 63, 65, 68, 75, 290, 289] показал, что 2H-тиохромены с дейтерополифосфорной кислотой протонируются в положение C-3 с образованием карбкатиона по C-4, который стабилизируется за счет переноса гидрид-иона из положения C-2 второй молекулы [63, 289]. Изучение устойчивости карбкатионов в C-3 и C-4, полученных из соответствующих карбинолов тиохромана при электронном ударе, показало, что C-4-карбкатион в два раза стабильнее C-3-карбкатиона [289]. В то же время карбониевый ион C-3, возникающий из тиохромена, стабилизирован за счет взаимодействия через пространство с *d*-орбиталями атома серы. Авторы допускают участие в диспропорционировании как C-4, так и C-3-карбониевых ионов [289]:

Гидридный перенос при диспропорционировании 3,4-диметил-2H-тиохромена протекает стереонаправленно и приводит в основном к цис-3,4-диметил-тиохроману (85%), транс-изомер присутствует в смеси в количестве (~15%).

Глубина диспропорционирования 2H-тиохроменов зависит от стерических и электронных особенностей заместителя при C-4 [290]. Для 4-фенил- или 4-тиенилзамещенных 2H-тиохроменов наблюдаются более высокие выходы перхлоратов тиохромилия (42—43%) [58], при введении в положение C-4 алкильных групп (CH_3, *i*-C_3H_7) выходы перхлоратов падают до 20—25%, наличие т-бутильной группы при C-4 исключает диспропорционирование, и образования перхлората не наблюдается. Заместители — фенил-, тиенил и метил в C-2 не оказывают влияния на диспропорционирование [58]. Тиохромены, содержащие в C-2 или C-4 ацетилацетонильную группу, при действии хлорной кислоты отщепляют последнюю, образуя только соли тиохромилия [53]:

$$\xrightarrow[-(CH_3CO)_2CH_2]{HClO_4}$$

В ряде случаев под влиянием кислот ($HClO_4$, CF_3COOH) наблюдалось элиминирование бензильной группы из положения С-4 4Н-тиопиранового кольца [284], из положения С-9 симм-октагидроселеноксантена и частичное элиминирование бензильной группы и изомеризация в случае 9-бензил-9R-симм-октагидротиоксантена [138]. При действии хлористого водорода последние только изомеризуются, образуя соединения XVI а — в [138].

9-Бензил-симм-октагидроселеноксантен при действии хлорной кислоты элиминирует бензильную группу, а с хлористым водородом, аналогично 9-R-9-бензил-симм-октагидротиоксантенам XIX к — м, изомеризуется в соединение LIV [296]. 9-Бензил-симм-октагидроксантен изомеризуется в α, β-непредельный трициклический кетон [296].

Бензильная группа сульфида LVI ($R^2=R^4=CH_3$) сохраняется при действии хлорной кислоты в атмосфере гелия, а в обычных условиях (на воздухе) элиминирует [284]:

а) $R^2=R^4=CH_3$, б) $R^2=R^4=C_6H_5$

Элиминирование бензильной группы можно объяснить разрыхленностью β-связи бензильного заместителя и двойных связей тиопиранового кольца:

Изомеризация 9-R-9-бензил-симм-октагидротио и 9-бензилселеноксантенов является результатом внутримолекулярной стабилизации карбкатиона, возникающего при протонировании π-связей гетероцикла за счет его электрофильного взаимодействия с фенильной группой. Изомеризация 9-бензил-симм-октагидроксантена XXIV, л в кетон XLVIII протекает в результате легкой рециклизации пиранового кольца под влиянием протонных кислот.

Наряду с «классическим» известны случаи диспропорционирования иного характера, например, при действии на 2,4-дифенил-7,8-бензо-5,6-дигидро-4Н-тиохромен XVa, хлорной или трифторуксусной кислот наблюдается ароматизация алицикла. Видимо, в этом случае гидридный перенос возможен из положения С-5 или С-6 бензогидро-тиохромена XVa [106, 283]

Причиной такого диспропорционирования является, видимо, подвижность атомов водорода метиленовых групп в С-5 и С-6 алицикла, обусловленная π-связями гетероцикла и ароматического кольца [106, 283].

Необычным оказалось и отношение полизамещенных 4Н-тиопиранов II б, в, у, ч к хлорной кислоте, а тиопирана II в к хлорной и трифторуксусной кислотам. Первые — с хлорной кислотой количественно образуют соли тиопирилия, а при действии трифторуксусной кислоты диспропорционируются. Тиопиран IIв с хлорной и трифторуксусной кислотами в обычных условиях количественно превращается в соль 2,4,6-трифенил-3,5-диметилтиопирилия IIIв, а в атмосфере гелия вообще не взаимодейстует с названными кислотами. Тогда как сульфиды II б, у, ч диспропорционируются при действии CF_3COOH независимо от условий, а с хлорной кислотой в атмосфере гелия также не взаимодействуют [284, 294, 295, 297]:

$$\text{II б,в,у,ч} \xrightarrow[O_2]{HClO_4} \text{III б,в,у,ч} \ (X^-) \xleftarrow[O_2]{CF_3COOH} \text{II в}$$

б) $R^3 = C_6H_5$, $R^2 = CH_3$, $R^4 = H$; в) $R^2 = R^4 = CH_3$, $R^3 = C_6H_5$; у) $R^2 = R^3 = R^4 = CH_3$; ч) $R^2 = R^4 = CH_3$, $R^3 = C_2H_5$; $X = ClO_4$, CF_3COO

Эти факты свидетельствуют о том, что солеобразование тиопиранов с кислотами протекает по двум механизмам: 1) диспропорционирование, при котором акцепторами гидрид-иона выступают карбкатионы, возникающие при протонировании π-связей гетероцикла, и сопровождается межмолекулярным переносом гидрид-иона; 2) солеобразование с участием кислорода воздуха [18, 294, 295, 297]. Следует подчеркнуть, что на характер превращения оказывает влияние структура тиопиранов и природа протонной кислоты. Ди- и тризамещенные тиопираны при действии хлорной, трифторуксусной и других кислот диспропорционируются: тетра- и пентазамещенные тиопираны с хлорной кислотой количественно при участии кислорода воздуха превращаются в соответствующие соли тиопирилия [18, 294, 295, 297], тогда как те же пентазамещенные тиопираны за исключением тиопирана II-в с трифторуксусной кислотой диспропорционируются [297]. Можно полагать, что чем выше стабильность карбкатиона в данных условиях, тем более вероятны межмолекулярные гидридные переносы, обуславливающие диспропорционирование.

Следует заметить, что процесс количественного превращения тиопиранов в соли конкурирует с диспропорционированием в разбавленных растворах. Так, симм-октагидротиоксантен XIXа диспропорционируется при насыщении хлористым водородом его концентрированных растворов в уксусной кислоте и превращается только в соль в разбавленных растворах (10^{-4} м) с теми же реагентами.

При повышенной температуре солеобразование протекает и при действии уксусной кислоты. Так, при кипячении уксусных растворов тиопиранов II а, б, к образуются ацетаты тиопирилия III а, б, в, [298] вместо ожидаемых 2H-тиопиранов [299]:

$$\text{II а,б,к} \xrightarrow[t^o,\ 12\ час]{CH_3COOH/O_2} \text{III а,б,к} \ (CH_3COO^-)$$

а) $R^3 = C_6H_5$, $R^2 = R^4 = H$; б) $R^3 = C_6H_5$, $R^2 = CH_3$, $R^4 = H$; в) $R^3 = C_6H_5$; $R^2 = R^4 = CH_3$

Возможно, что кислород воздуха и в этих условиях способствует окислительному дегидрированию по механизму, предложенному в сообщении [300].

Пираны менее устойчивы в сравнении с тиопиранами. Так, в водных растворах кислот последние превращаются в 1,5-дикетоны [80, 81]. В безводных растворах с кислотами пираны и их конденсированные аналоги превращаются в соли пирилия и их соответствующие аналоги [80, 77, 78, 130, 181—183, 301, 302].

В ряде работ показана их способность диспропорционироваться [17, 130, 181, 183, 301, 302[при действии эфирата трехфтористого бора [130, 181, 183, 292], бромистого водорода [181] и трифторуксусной кислоты [30, 292]:

H_2O/HX; $BF_3O(C_2H_5)_2$; HBr, CF_3COOH

XXIVа,б; XXVа,г,к → XXVIIIа,г,к; XLVIIа,б , XXIXа,г,к; LVIIIа,б

XXV, XXVIII, XXIX: а) $R^1 = R^3 = R^5 = C_6H_5$, $R^2 = R^4 = H$; г) $R^1 = R^5 = C_6H_5$, $R^2 = R^4 = CH_3$, $R^3 = H$; к) $R^1 = R^5 = C_6H_5$, $R^3 = CH_3$, $R^2 = R^4 = H$;

XXIV, XLVII, LVIII: а) $R^1 + R^2 = R^4 + R^5 = (CH_2)_4$, $R^3 = H$; б) $R^1 + R^2 = R^4 + R^5 = (CH_2)_4$, $R^3 = CH_3$; $X = BF_4$, Br, CF_3COO.

Более устойчивыми в сравнении с пиранами являются их конденсированные аналоги — хромены, ксантены. Б. Тилак [302] впервые установил способность хромена диспропорционироваться при действии кислот. В кислых средах под влиянием $HClO_4$ и CF_3COOH диспропорционируются флавены. Так, 4-фенил-4Н-флавен LIX б образует соль 4-фенилфлавилия LX б и 4-фенилфлаван LXI б в соотношении 1:1 [301]:

LIX а,б —HX→ LX а,б + LXI а,б

а) R=H, б) $R=C_6H_5$; $X=ClO_4$, CF_3COO

Незамещенный в положении С-4 флавен LIX а диспропорционируется с большей скоростью, чем соединение LIX б, что свидетельствует о влиянии стерических факторов. Следует заметить, что в отличие от других муравьиная кислота при кипячении восстанавливает флавены LIX а, б, а уксусная кислота не оказывает действия на последние [301]:

LIX а,б $\xrightarrow[t^0]{HCOOH}$ LXI а,б

Симм-октагидроселеноксантены [114], подобно изоэлектронным аналогам [130, 183] диспропорционируются в растворе трифторуксусной кислоты [114]:

$\xrightarrow{CF_3COOH}$ + ... CF_3COO^- + ...

Способность диспропорционироваться находится в прямой зависимости от гидридной подвижности водорода в положении С-4 или С-2 соединений, включающих соответственно 4H- или 2H-тиопирановый цикл, и их изоэлектронных аналогов. Высокой гидридной подвижностью отличается водород в положении С-9 симм-октагидротиоксантена, который почти количественно (~92%) превращается в соответствующую соль симм-октагидротиоксантилия при взаимодействии с фторборатом тропилия, перхлоратом 1, 3, 5, 7-тетраметил-2-фенил-2-азониазуленом и триметилперхлоратом в ацетонитриле при 20° и мольном соотношении реагентов [291]:

XIX а $+R^+X^- \underset{CH_3CN,\ \sim 20^0}{\rightleftharpoons}$ XXX а $+RH$

$X=ClO_4$, BF_4;

$R=$ (тропилий), $(C_6H_5)_3\overset{+}{C}$

В указанных условиях только перхлорат 1,3-диметилбензимидазолия не восстанавливается сульфидом XIX а.

Установленное направление гидридных переносов, протекающее с участием катиона симм-октагидроксантилия XLII а и симм-октагидротиоксантилия XXX а позволяет представить следующий ряд катионов по убывающей стабильности [291, 183]:

XXXa XLVIIa

$>$ $(C_6H_5)_3\overset{+}{C}$

Соль симм-октагидроксантилия XLVII а восстанавливается симм-октагидротиоксантеном XIX а, что свидетельствует о более высокой гидридной подвижности атомов водорода в С-9 симм-октагидротиоксантена XIX а в сравнении с его кислородным аналогом XXIV а.

XLVIIa XIXa XXXa XXIVa

Почти количественные выходы соли XXXa и пирана XXIVa в приведенной реакции свидетельствуют о смещении обратимых процессов гидридных переносов в сторону соли XXX а и большей устойчивости катиона симм-октагидротиоксантилия в сравнении с катионом симм-октагидроксантилия [183, 291], 2, 4, 6-Трифенил-4H-тиопиран II а в присутствии перхлората 2, 4, 6,-трифенилтиопирилия III а по данным [299, 320] при нагревании в диметилформамиде количественно изомеризуется в 2H-тиопиран. В тех же условиях без добавления соли III а изомеризация не наблюдается. Авторы [299, 320] полагают, что изомеризация наступает в результате межмолекулярных гидридных переносов:

IIa IIIa IIIa IIa'

Кинетические исследования показали, что эта реакция имеет суммарный первый порядок и нулевой по перхлорату III а. Увеличение коцентрации последнего не оказывает влияния на константу скорости реакции [320].

О МЕХАНИЗМЕ ГИДРИДНЫХ ПЕРЕМЕЩЕНИЙ В ТИОПИРАНАХ И ИХ ИЗОЭЛЕКТРОННЫХ АНАЛОГАХ

В последние годы широко изучается механизм отщепления гидридиона в процессе превращения пиранов, их изоэлектронных и конденсированных аналогов в соответствующие соли, содержащие пирилиевый и родственные катионы [305—315]. Электрохимические исследования и ряд других экспериментальных данных позволили высказать предположение относительно того, что прямой отрыв гидрид-иона при окислении пиранов в соли пирилия не имеет места, а механизм дегидрирования носит ступенчатый характер: -е, $-H^+$, -е, [306, 308, 309, 313, 314].

Первым актом реакции, видимо, является одноэлектронное окисление пирана с образованием катион-радикала «А», который при взаимодействии с акцепторами водорода дает пиранил-радикал «Б», превращающийся в катион «В».

$$\text{пиран} \underset{+e}{\overset{-e}{\rightleftharpoons}} \text{„А"} \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}} \text{„Б"} \underset{+e}{\overset{-e}{\rightleftharpoons}} \text{„В"}$$

Полярографическим методом установлено, что на моль 2, 4, 6-трифенил-4Н-пирана расходуется два моля одноэлектронного окислителя (TCNQ или 4-циан-2, 6-ди-третбутилфеноксил). Причем перенос электронов на окислитель происходит только в присутствии следов кислорода воздуха [313], что свидетельствует о его катализирующей роли, состоящей, по-видимому, в образовании КПЗ [313].

$$[\text{пиран}]^{+\cdot} O_2^{-\cdot} \xrightarrow{-e} [\text{пиран}]^{+\cdot} + O_2$$

Полярографическое окисление 2, 6-дифенил-4Н-пирана сопровождается образованием димера за счет рекомбинаций возникающих пиранильных радикалов.

2, 4, 6-Трифенил-4Н-пиран XXV а в среде CCl_4 в присутствии перекиси бензоила или следов кислорода при освещении превращается в хлорид 2, 4, 6-трифенилпирилия по цепному свободнорадикальному механизму. Причем, как в случае полярографического окисления, димеризация 2, 6-дифенил-4Н-пирана в растворе CCl_4 в дипиранилиден протекает быстрее, чем его окисление четырехлористым углеродом [310]:

Электрохимическое моделирование окислительного дегидрирования 4Н-тиопиранов II а,в на вращающемся платиновым дисковом электроде с кольцом в ацетонитриле свидетельствует о том, что процесс включает последовательный перенос электрона, протона, электрона (Е — П — Е), как и в случае пирана XXV а [312, 313].

Трифенилзамещенный тиопиран II а окисляется, а катион 2, 4, 6-трифенилтиопирилия III а восстанавливается легче соответствующих кислородных аналогов [316].

Электрохимические исследования показали, что ступенчатый процесс отщепления водорода 9Н- от различных 9, 10-дигидроакридинов может иметь характер Е-П-Е, Е-Е-П, П-Е-Е в зависимости от природы замещающих групп в положении С-9 [314, 315]. Механизм переноса гидрид-иона типа П-Е-Е имел место в случае N-метилкридина, содержащего в С-9 электроноакцепторный заместитель и отличающегося большой протонной подвижностью водорода в положении С-9:

Важный факт установлен при солеобразовании тиопиранов II в, LVII а, при действии хлорной кислоты в среде уксусной в присутствии кислорода воздуха. Оказалось, что в этом случае солеобразование сопровождается выделением метана и углекислого газа, что дает основание предположить следующий характер процесса [137]:

O_2 / CH_3COO^- ; $O_2^{\cdot-}$; HX / CH_3COOH ; X^- ; $+ CH_4 + CO_2$

Видимо, в зависимости от условий и структуры тиопирана возможны различные механизмы их окисления в соли тиопирилия, но более вероятным является «ступенчатый» характер отщепления гидрид-иона.

Однако электрохимическое окисление тиопиранов не может моделировать процесс образования солей тиопирилия, протекающий в жидкой фазе в присутствии протонных кислот.

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ 4Н-ТИОПИРАНОВ И РОДСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Выше приведена способность соединений, содержащих в положении С-4 піранового-, тио-, либо селенопиранового цикла бензильную группу, элиминировать ее либо изомеризоваться при действии кислот [138, 284, 296]. Если в положении С-4 пиранового цикла наряду с бензильной группой содержится арильная, то при действии хлористого водорода в эфире также имеет место элиминирование бензильной группы и образование хлорида пирилия [81, 82]:

C_6H_5, $CH_2-C_6H_5$, C_6H_5, C_6H_5 ; HCl / $(C_2H_5)_2O$; C_6H_5, C_6H_5, C_6H_5, Cl^- ; $+ C_6H_5CH_3$

Иной характер превращения имеет место при нагревании с 70%-й хлорной кислотой 2, 4, 6-трифенил-4-бензил-4Н-тиопирана LXVII г и пиранов LXII а — в. Оказалось, что в этом случае возникают замещенные нафталина LXIII а — в с выходом 87% либо более сложные конденсированные системы в зависимости от природы $-CH_2Ar$ [81, 82].

$Ar-CH_2$, Ar^1, R^2, R^1 ; $HClO_4$; Ar^1, R^2 ; $+ R^1-C(=X)-CH_3$; $HClO_4$; $C_6H_5-CH_2$, C_6H_5, C_6H_5, C_6H_5

LXII а-в　LXIII а-в　LXIV а-г　LXVII г

LXIIг $\xrightarrow{HClO_4}$ LXV

LXIIд $\xrightarrow{HClO_4}$ LXVI

LXII, LXIII: а) $R^1=R^2=Ar=Ar^1=C_6H_5$; б) $R^1=R^2=CH_3$, $Ar=Ar^1=C_6H_5$; в) $R^1=C_4H_9$-трет., $R^2=Ar=Ar^1=C_6H_5$; г) $Ar^1=R^1=R^2=C_6H_5$, $Ar=C_{10}H_7$; д) $Ar^1=R^1=R^2=C_6H_5$;

LXIV: а) $R^1=C_6H_5$, $X=0$; б) $R^1=CH_3$; $X=0$; в) $R^1=C_4H_9$-т, $X=0$, г) $R^1=C_6H_5$, $X=S$

2, 4-Дифенил-4-бензил-5, 6, 7, 8-тетрагидро-4Н-хромен в аналогичных условиях претерпевает превращение в 9-фенилтетрагидроантрацен [81]:

$\xrightarrow{HClO_4}$

Следует заметить, что при нагревании тиопирана LXVII г с хлорной кислотой наблюдается образование наряду с 1, 3-дифенилнафталином (выход 54%) небольшого количества соли 2, 4, 6-трифенилтиопирилия III а, что свидетельствует о частичном элиминировании бензильной группы [81]:

В аналогичных условиях N-метил-2, 4, 6-трифенил-1, 4-дигидропиридин превращается в перхлорат N-метил-2, 4, 6-трифенилпиридиния, элиминируя бензильную группу [81]:

$\xrightarrow{HClO_4}$ $+ C_6H_5CH_3$

Предложен следующий механизм реакции 4-бензил-замещенных пиранов LXII с хлорной кислотой при нагревании [81]:

Образование 1, 3-замещенного нафталина в приведенной схеме механизма реакции происходит в результате стабилизации карбкатионов, возникающих при протонировании связей гетероцикла. Первоначально стабилизация карбкатиона протекает в результате его электрофильного взаимодействия с фенилом бензильной группы. Протонирование второй π-связи приводит к возникновению карбкатиона, стабилизация которого проходит за счет дециклизации пиранового кольца и элиминирования ациларильной или ацилалкильной группы [80, 81]. В тех же условиях 2, 4, 6-трифенил-2-бензил-2Н-тиопиран не образует 1, 3-дифенилнафталина [81].

При уф-облучении 2, 4, 6-трифенил-4-бензил-4Н-тиопиран LXVII изомеризуется в 2, 4, 6-трифенил-2-бензил-2Н-тиопиран LXVIII [80, 81, 318]:

Аналогично изомеризуются пираны LXII [80, 81] и 2, 6-дифенил-4-(п-толлил)-4Н-пиран LXIIе [318]. Строение изомеров обосновано образованием соответствующих углеводородов LXIX, LXX при нагревании (240°) указанных соединений с натрий гликолятом или над никелем Ренея. Предполагается радикальный механизм миграции бензильной группы из положения С-4 в С-2 гетероцикла [318]. Возникающие при изомеризации 2Н-пираны в отличие от 4Н-пиранов способны давать аддукты с малеиновым ангидридом [318].

Взаимодействие 2H-тиопиранов с диенофилами является одним из их характерных свойств и позволяет решать вопрос о положении двойных связей в гетероцикле. Способность незамещенного 2H-тиопирана давать аддукты с различными диенофилами явилась предметом специального исследования [319]. Взаимодействие 2H-тиопирана с малеиновым ангидридом, его N-фениламидом и метилакрилатом протекает стереоселективно с образованием нижеприведенных эндоаддуктов [319]:

$CH_2{=}CHCOOCH_3$

$X = O,\ N{-}C_6H_5$

Фотоизомеризация, сопровождаемая перемещением замещающей группы из положения С-4 в С-2, наблюдалась при облучении 4-дифенилметилен-2, 6-бис (метилтио)-3, 5-дифенил-4H-тиопирана, энергия перехода в этом случае лежит между 47—55 ккал/моль [321—325]:

$h\nu$

Следует заметить, что в аналогичных условиях 2, 6-бис (алкилтио)-3, 5-дифенил-4-тиопирон элиминирует серу, образуя 3, 4-бис (алкил-тио)-2, 5-дифенилциклопентадиен-1-он [321, 322]:

$h\nu$

Незамещенный тиопирон-4 при УФ-облучении димеризуется [321, 322].

При фотолизе сульфона 3-фенил-2Н-тиопирана LXXXV б возникает смесь продуктов присоединения метанола (растворителя) XCIV и рециклизации XCV [331]:

LXXXVб —(hν, CH_3OH)→ XCIV + XCV

Это позволило авторам утвердиться в представлении о том, что интермедиатами при фотооблучении сульфонов тиопиранов являются сульфены типа «А»:

„A"

В случае фотолиза S, S-диоксида-изотиохромена XCVI в метаноле наряду с продуктами присоединения метанола XCVII выделено вещество XCVIII [331]:

XCVI —(t^o)→ + XCVIII

Соединение XCVIII могло возникнуть также в результате раскрытия гетероцикла изотиохромена XCVI [331] и последующей гетероциклизации за счет кислорода SO_2-группы. Предполагается образование сульфенов «А» при термолизе (650—775°) в вакууме сульфонов 2Н-тиохромена LXXIV и изотиохромена XCVI [356]. В указанных условиях в качестве основного продукта возникает инден, наряду с которым в случае 2Н-тиохромена выделены коричный альдегид CI и 2Н-бензопиран C, а в случае изотиохромена — о-винилбензальдегид CII [356]:

LXXIV —(t^o)→ + CI + C

Полагают, что инден возникает при прямом отщеплении диоксида серы, а кислородсодержащие соединения — через соответствующие сульфены типа «А» по следующей схеме [356]:

ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ ТИОПИРАНОВ

Выше отмечалось, что простейший 4Н-тиопиран с хлором (—40°) в хлороформе образует хлорид тиопирилия, с иодом в ацетоновом растворе — иодид тиопирилия, а с бромом при —35° в хлороформе имеет место присоединение брома по двойным связям гетероцикла [22, 23], тогда как тиоксантен с бромом дает пербромид тиоксантилия [277]:

Галоидирование с сохранением гетероцикла протекает с бромсукцинимидом в присутствии перекиси бензоила и приводит к продуктам радикального замещения водорода. Так, в случае сульфида LXVIII в зависимости от соотношения реагентов возникают моно- или дибромзамещенные 2Н-тиопираны [82]:

Аналогичные продукты бромирования образуются и при действии *N*-бромсукцинимида на 4H-тиопиран LXVIII д. Однако, процесс протекает менее гладко и выделить удалось лишь 3-бром-2, 4, 6-трифенил-4-бензил-4H-тиопиран [82]. Подобным образом протекает галогенирование 4H-пирана LII а и изомерного ему 2H-пирана с N-бромсукцинимидом [82]. Хлорирование 2H- и 4H-тиопиранов LXVIII, LXVII N-хлорсукцинимидом или CCl_3SO_2Cl приводит к сложной смеси продуктов, в составе которой спектральными методами обнаружен 3-хлор-2, 4, 6-трифенил-2-бензил-2H-тиопиран [82].

Замещенные циклопентадиен- [в] -пираны CIII и тиопираны CIV бромируются N-бромсукцинимидом в положение C-5 или C-7, если последние не замещены [365].

CIII: X=O, CIV: X=S; R^1=H, R^3=H

Если же положения C-5 и C-7 заняты, то при бромировании N-Br-сукцинимидом или бромом в CH_2Cl_2 и последующей обработке продуктов реакции раствором бикарбоната натрия наблюдается перегруппировка с образованием 2-формилпентено- [в] -тиофен-4-она или его бромпроизводного [365]:

CIV, CV: а) $R=R^2=C_4H_9$-т, $R^1=H$, $Z=OCH_3$; б) $R=CH_3$, $Z=SC_4H_9$, $R^1=H$, $R^2=C_4H_9$-T;

CIV: в) $R=C_4H_9$-т, $Z=CH_3O$, $R^1=H$, $R^2=CH_3$; CV: в) $R^1=Br$; г) $R=R^2=C_4H_9$-т, $R^1=H$, $Z=C_4H_9$-т

Полагают, что перегруппировка происходит через промежуточное образование бромида циклопентено-[в]-тиопирилия [365].

ОТНОШЕНИЕ ТИОПИРАНОВ К ДИХЛОРКАРБЕНУ

Реакция дигидропирана и дигидротиопирана с дихлоркарбеном вызвала большой интерес в связи со способностью возникающего аддукта дигидропирана с CCl_2 превращаться в оксепин при кипячении в хинолине [326—328]:

X=O,S

В отличие от дигидротиопирана — Δ^2, дигидротиопиран —Δ^3 образует 2- и 4-дихлорметилдигидротиопираны [327]:

Аналогичное отличие в отношении к дихлоркарбену проявляют 4Н- и 2Н-бензтиопираны [329]. Видимо, в дигидротиопиране — Δ^2 и 4Н-бензтиопиране 3*p*-орбитали атома серы взаимодействуют с π-связью, активируя ее, что способствует присоединению дихлоркарбена с образованием циклопропиладдукта [328]. Такое представление подтверждает способность 4-метокси-2Н-бензтиопирана, у которого двойная связь поляризована за счет *p*-π сопряжения свободных электронных пар кислорода и π-связи, давать с дихлоркарбеном циклопропиладдукт [332]. К. Димрот распространил эту реакцию на пираны и тиопираны [330]. Оказалось, что 4Н-тиопиран способен присоединять дихлоркарбен по одной или двум двойным связям, образуя моно или дициклопропил-аддукты. Наряду с тем, в составе реакционной смеси содержится 4-дихлорметил-4Н-тиопиран, что свидетельствует о большой подвижности атомов водорода в положении С-4 4Н-тиопирана [330]:

Видимо, в условиях основного катализа за счет отщепления протона появляется возможность образования карбаниона, который подвергается атаке дихлоркарбена:

Аналогично можно объяснить образование дихлорметилзамещенных продуктов при взаимодействии дихлоркарбена с 2Н-бензтиопираном и дигидротиопираном-Δ^3 [329].

2, 4, 6-Трифенил-4Н-пиран способен присоединять дихлоркарбен только по одной двойной связи [330]. Попытка осуществить переход моноциклопропилпродуктов пирана и тиопирана в оксепин и тиепин по аналогии с незамещенным циклопропил-аддуктом оказалась безуспешной. 4Н-Тиохромен с дихлоркарбеном образует аддукт, включающий структуру 1,1-дихлорциклопропана, тогда как 2Н-тиохромен с тем же реагентом при 0—25° образует смесь 2-дихлорметил-2Н- и 4-дихлорметил-4Н-тиохромена в соотношении 2, 4:1 [329, 330]:

Различие в поведении 2Н- и 4Н-тиохроменов объясняется тем, что в последнем 3*p*-электроны атома серы взаимодействуют с π-связью, активируя ее и способствуя присоединению дихлоркарбена [329]. 4-Метокси-2-метил-2Н-тиохромен в отличие от незамещенного 2Н-тиохромена дает аддукт с дихлоркарбеном [332].

ОКИСЛЕНИЕ ТИОПИРАНОВ. СУЛЬФОНЫ ТИОПИРАНОВ И ИХ СВОЙСТВА

Незамещенные, моно- и дизамещенные 2Н- и 4Н-тиопираны при действии окислителей — перекиси водорода, надкислот и двуокиси марганца претерпевают глубокие превращения [331]. Полизамещенные 4Н-тиопираны способны окисляться с образованием сульфонов. Так, тетра- и пентазамещенные 4Н-тиопираны при окислении перекисью водорода дают сульфоны [70, 71, 83, 84, 189, 210, 287]:

II в, LXXI а $R^1=R^3=R^5=C_6H_5$, $R^2=R^4=CH_3$, R=H;
II г, LXXI б $R^1=R^5=C_6H_5$, $R^2=R^4=CH_3$, $R^3=C_2H_5$, R=H;
LVI а, LXXI в $R^1=R^5=C_6H_5$, $R^2=R^4=CH_3$, $R^3=CH_2C_6H_5$; R=H;
LVII б, LXXI г $R^1=R^2=R^4=R^5=C_6H_5$, $R^3=C_2H_5$, R=H;
LVI б, LXXI д $R^1=R^2=R^4=R^5=C_6H_5$, $R^3=CH_2C_6H_5$, R=H;
LXVII а, LXXI е $R^1=R^3=R^5=C_6H_5$, $R^2=R^4=H$, $R=CH_2C_6H_5$;
LXVII б, LXXI ж $R^1=R^3=R^5=C_6H_5$, $R=C_4H_9$; $R^2=R^4=H$;
LXVII в, LXXI з $R^1=R=R^3=R^5=C_6H_5$; $R^2=R^4=H$;
LXVII г, LXXI л $R^1=R^5=R=C_6H_5$, $R^3=CH_3$, $R^2=R^4=H$;
LXVII д, LXXI к $R^1=R^5=R=C_6H_5$, $R^2=R^4=H$; $R^3=C_2H_5$

2-Фенил-5, 6-полиметилен-4Н-тиопираны VIII, X, не содержащие заместителя в положении С-4, при окислении перекисью водорода в уксусной кислоте осмоляются, тогда как замещенные в С-2, 2, 4-дифенил-5, 6, 7, 8-тетраметилен-4Н-тиопиран VIII а гладко окисляются до сульфона [189]. В аналогичных условиях 5-оксотетрагидро-4Н-тиохромены XIII а, б окисляются до соответствующих сульфонов [104, 137, 139]:

LXXII: а) $X=H_2$, R=H; б) X=O, R=H; в) X=O, $R=CH_3$

Аналогичное окисление по атому серы осуществляется при действии H_2O_2 на 9R, 9R'-симм-октагидротиоксантены XIX [85, 86, 108, 109, 110[:

XIX б–д, и, к → (H_2O_2) → LXXIII а–з

LXXIII: а) $R=CH_3$, $R^1=H$; б) $R=C_2H_5$, $R^1=H$; в) $R=C_3H_7$, $R^1=H$; г) $R=C_6H_5$, $R^1=H$; д) $R=CH_2C_6H_5$, $R^1=H$; е) $R=C_6H_{11}$, $R^1=H$; ж) $R=CH_2C_6H_5$, $R^1=CH_3$; з) $R=C_6H_5$, $R^1=CH_2C_6H_5$.

Незамещенные 2H-и 4H-тиохромены не удается окислить перекисью водорода. При использовании в качестве окислителя хромового ангидрида в растворе пиридина 2H-тиохромены LXXIV превращаются в тиокумарины LXXV, возникающие в результате окисления α-метиленовой группы [334, 333]. Аналогичные превращения характерны и для 2H-селенохроменов [334].

LXXIV → (CrO_3) → LXXV

LXXIV → (SeO_2, C_5H_5N, 50°) → LXXVI

LXXIV → (SeO_2, $R^1=H$) → LXXVIII

При окислении двуокисью селена при 50° в пиридине имеют место более глубокие превращения, сопровождающиеся сужением и раскрытием гетероцикла [333, 334], что приводит к образованию альдегида бензотиофенового ряда LXXVI. При $R^1=H$ наблюдается изомеризация 2H-тиохромена LXXIV в 4H-тиохромен и окисление последнего до 4-тиохромона LXXVIII [333].

Тиоксантены LXXIX являются более устойчивыми соединениями и способны окисляться, сохраняя гетероцикл как в мягких, так и в жестких условиях с использованием, например, хромовой кислоты или перманганата калия. В зависимости

от условий — температуры, растворителя и использованного окислителя тиоксантены могут превращаться в моно- или диоксиды тиоксантена LXXX, LXXXI, тиоксантон LXXXII либо диоксид тиоксантона LXXXIII, т. е. окисление может протекать по сере или по метиленовой группе гетероцикла [228, 335, 336, 337].

а) $R=R^I=H$; б) $R=2\text{-}NO_2$; $R^I=8\text{-}NO_2$

В связи с тем, что простейшие тиопираны и тиохромены при их прямом окислении не дают сульфонов, разработаны косвенные способы их получения. Так, сульфон 2H-тиопирана получен дегалогенированием сульфона 2, 3, 5, 6-тетрабромтиациклогексана [202], а также дегидрохлорированием сульфона 3-хлор-1-тиациклогекс-4-ена [338]:

Следует заметить, что тетрабромтиациклогексан легко окисляется до сульфоксида и лишь с большим трудом до сульфона LXXXIV [202]. При дебромировании последнего первоначально образуется сульфон 4H-тиопирана, который в условиях реакции изомеризуется в сульфон 2H-тиопирана LXXXV.

Замещенные диоксиды 2H-тиопиранов получают на основе дипропаргилсульфодиоксидов [340] и аллилсульфониленаминов под влиянием оснований — вторичных и третичных аминов, соответственно. В последнем случае дезаминирование осуществляют при 220° [340, 341—346]:

R, R^2=H, алкил; R^1=H,алкил, арил; $R+R^1=(CH_2)_4$.

В тех же условиях дипропаргилсульфоксиды образуют продукты присоединения вторичных аминов, которые не циклизуются [340]. Незамещенный диоксид 5, 6-тетраметилен-2H-тиопирана LXXXV г ($R+R^1=(CH_2)_4$, R^2=H) наряду с его синтезом на основе 1-морфолино-2-аллилсульфонилциклогексена LXXXVIII был получен при изомеризации 2-винилтиетан-1, 1-диоксида LXXXIX [346]:

LXXXIX $\xrightarrow{NR_3, t^o}$ $\xrightarrow{t^o, HCl}$ LXXXV г ← LXXXVIII

LXXXVIII: $R+R^1=(CH_2)_4$, R^2=H

Следует заметить, что ранее сульфон LXXXV г был описан как 4H-изомер [345]. Удобным препаративным методом получения сульфонов ряда 2H-тиохромена является восстановление широкодоступных S, S-диоксидов тиохроманона [347, 348]:

$\xrightarrow{NaBH_4}$ $\xrightarrow{-H_2O}$

Определенные трудности возникали при решении вопроса о положении двойных связей в гетероцикле [331, 338]. В связи с этим представляет интерес синтез и спектральные характеристики 3-фенил-2H-тиопирандиоксида LXXXV в (R^1= C_6H_5, R=R^2=H), положение двойных связей в котором предопределялось строением исходного дикетона [340]:

$\xrightarrow[CH_3COOH]{CH_3COONa}$ $\xrightarrow[2. 85\% H_3PO_4]{1. NaBH_4}$

Сульфон XC способен вступать в реакцию Михаэля с 2-амино-2-пентеноном-3, образуя диоксиды тиопирано- [3, 2-в] пиридина, тиопирано- [3, 2-в] пирана и другие [353, 354].

X=O, S, N H

До сих пор в литературе дискутируется вопрос о природе связи между атомами серы и кислорода и характере взаимодействия сульфонильной группы (SO_2) с остальной частью молекулы. Так, исследователи [350—352] считают, что между атомами серы и кислорода в сульфонах (также как и в сульфоксидах) помимо связи имеется дополнительное d_π-p_π связывание, т. е. связь S=O следует рассматривать не как семиполярную [349], а как $\sigma+\pi$ — связь [350—352].

ИК-спектры в области колебаний группы SO_2 для сульфонов ряда тиопирана и октагидротиоксантена практически мало отличаются от спектров сульфонов соответствующих насыщенных сульфидов, что дает основание сделать вывод о значительной автономии сульфонильной группы в циклических соединениях и об отсутствии сколь-либо значительного взаимодействия связей S=O с π-системой электронов тиопиранового кольца [268]. Дипольные моменты сульфонов тиопиранов и их конденсированных аналогов лежат в пределах 5, 32—5, 74 Д, что

Таблица 5

Дипольные моменты и ИК-спектры сульфанов

Соединения	μ Д	ν SO_2 $см^{-1}$	
		симм.	асимм.
C_2H_5, CH_3, CH_3, C_6H_5, C_6H_5, SO_2	5,53	1130	1280
C_2H_5, SO_2	5,56	1122	1278
$CH_2C_6H_5$, CH_3, CH_3, C_6H_5, C_6H_5, SO_2	5,50	1130	1275 1289
C_6H_5, C_6H_5, C_6H_5, SO_2	4,36	1133	1292
SO_2	4,35	1132	1285
CH_3, C_6H_5, C_6H_5, SO_2	4,31	1135	1289

на ~1 Д выше значений ДМ соответствующих сульфонов тиациклогексанов, тиадекалинов и пергидротиоксантенов, ДМ которых составляет 4, 3—4, 5Д [268] (табл. 5). Такое возрастание ДМ у ненасыщенных сульфонов в сравнении с насыщенными можно объяснить p — d взаимодействием C — S связи [268].

Сульфоны 2H-тиопиранов отличает высокая подвижность атомов водорода α-метиленовой группы, о чем свидетельствует их полный дейтерообмен в отсутствии основных катализаторов [332]. α-метиленовые протоны сульфонов 1- и 2-тиохроменов подвергаются дейтерообмену при комнатной температуре в смеси пиридин-$Д_5$-$Д_2O$ [348].

Благодаря кислотным свойствам 1-тиохромен и 2-тиохромен-S, S-диоксиды вступают в реакции нуклеофильного замещения [345]. Так, при взаимодействии 2-тиохромен-S, S-диоксида с иодистым метилом в присутствии бикарбоната калия образуется 1, 1-диметил-2-тиохромен-S, S-диоксид [345]:

$$\xrightarrow[KHCO_3]{CH_3J}$$

В аналогичных условиях 1-тиохромен-S, S-диоксиды алкилируются по положениям C-2 и C-4 при взаимодействии с галоидными алкилами и с 2, 4-динитрохлорбензолом [345], а с ароматическими альдегидами в растворе уксусной кислоты под влиянием уксуснокислого натрия образуют продукты конденсации — арилиденпроизводные [345]:

Конденсация сульфонов 2H-тиопиранов LXXX б, в с иодидом N-метил-4-бромпиридиния приводит к соединениям типа XCIII [342]:

XCIII

$R^1 = H, CH_3$

При обработке сульфонов 2H-тиопиранов натрием или метилатом натрия в ДМСО возникают S, S-диоксид-анионы, спектры ЯМР которых подтверждают бензоидный характер системы

[343]. Прямое наблюдение аниона свидетельствует об обширной π-электронной делокализации [343]:

$R, R^1 = H,\ R^2 = H, CH_3$

Спектрофотометрическим методом определены pK_a 3-фенил-6R^2-2H-тиопиран-1,1-диоксидов LXXXV. Значения pK_a составляют 10,79 — в воде, 12,36 — в метаноле, 14,34 — в фосфатно-карбонатном буфере и 16,15 — в среде хлорид калия-гидрооксид натрия. В последнем случае возникают стабильные анионы, заряд которых делокализован в тиопирановом цикле и свидетельствует о его ароматическом характере [357]. Сульфоны 2H-тиохроменов и изотиохроменов с метилсульфинилнатрием в ДМСО в атмосфере азота при —50° образуют устойчивые анионы [348]:

$R = H, CH_3$

Повышенная стабильность анионов объясняется делокализацией заряда как в гетероцикле, так и в бензольном кольце, что подтверждается кинетикой дейтерообмена [348] и исследованием их спектров ПМР [347].

Несмотря на высокую подвижность α-атомов водорода 2H-тиопирандиоксидов при действии диазометана происходит не алкилирование в положение C-2, а присоединение реагента с образованием 1-пиразолина XCI, который изомеризуется в 2-пиразолин XCII [344]:

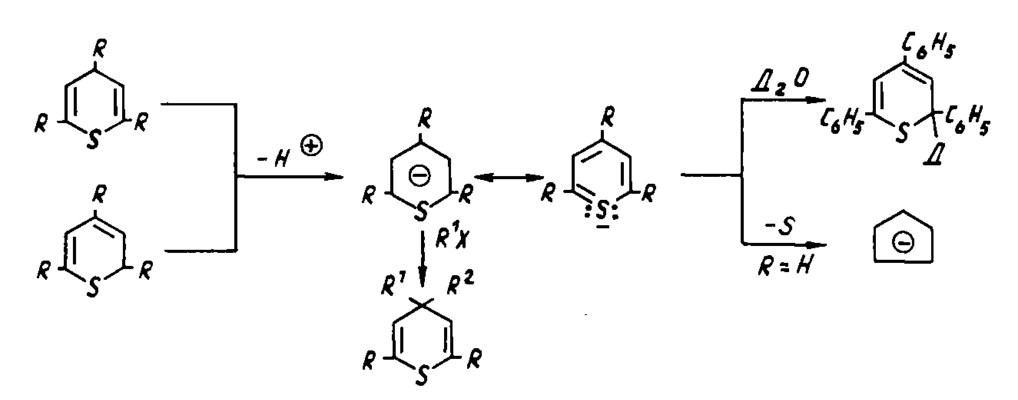
Образование 1-пиразолина XCI связано, видимо, с изомеризацией сульфона LXXXV б в 5-фенил-2H-тиопирандиоксид. Оказалось, что такая изомеризация наблюдается уже при хранении метанольного раствора LXXXV б. В результате изо-

меризации последнего появляется возможность атаки диполярным реагентом CH_2N_2 конца диеновой системы сульфона LXXXV б [344]. Сульфоны 2H-тиопиранов способны присоединять слабоосновные нуклеофилы при кипячении в хлороформе или бензоле [338, 341, 355]:

XR = $(C_2H_5)_2N$, N — C_4H_9 — п, $C_6H_{11}NH$, морфолино, пирролидино, $S(C_2H_5)_2$, SC_6H_5, $SC_6H_4CH_3$, SC_6H_4Br.

КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА ТИОПИРАНОВ И ИХ АНАЛОГОВ

2H- и 4H-Тиопираны подобно сульфонам проявляют кислотные свойства, отличаясь высокой подвижностью протонов в положениях С-2 и С-4. Отщепляя протон под влиянием основных реагентов — амида натрия в жидком аммиаке, бутиллития в ТГФ и других, 2H- и 4H-тиопираны образуют тиопиран-анионы, устойчивые в атмосфере азота при комнатной температуре [358]. 2, 4, 6-Трифенилтиопиран-анион (λ_{max} 505 нм, lgε 4,14) является более устойчивым в сравнении с незамещенным. При действии $Д_2O$ почти количественно дейтерируется, с алкилирующими и ацилирующими реагентами (RX) дает 4R-2, 4, 6-замещенные-4H-тиопираны (выход 30—87%). В аналогичных условиях незамещенный тиопиран-анион теряет серу, превращаясь в циклопентадиен [358]:



R = H, C_6H_5; R^2 = H, C_6H_5; R = C_6H_5; R^1 = CH_3, R = R^2 = H, C_6H_5; R^1 = CH_3, $CH_2C_6H_5$, $COCH_3$, COC_6H_5.

pK_a для 2H- и 4H-тиопиранов равна 20, тогда как для 2, 4, 6-трифенил-4H-пирана $pK_a = 37$, что свидетельствует о значительно более низкой кислотности кислородных аналогов [358, 359].

Пиран-анион (λ_{max} 584) был получен при действии на 2, 4, 6-трифенил-4Н-пиран бутиллитием в ТГФ при −80—120° с выходом всего ~3%, а с избытком реагента возникает бициклическая система «В», которая превращается в циклопентадиен [359]:

а) $R = R^2 = C_6H_5$; б) $R = C_6H_5$, $R^2 = H$; в) $R^1 = R^2 = H$

С литийизопропиламидом в ТГФ при −80° пиран-анион образуется с выходами до 40—60%, что доказано дейтерированием [359]. В тех же условиях 2, 6-дифенил-4Н-пиран-анион возникает с выходом ~5%. Образование незамещенного пирананиона из 4Н-пирана не установлено. Большой интерес представляют результаты изучения депротонирования незамещенного 2Н-тиопирана и направления его алкилирования. Последний при действии сильных оснований — RNH_2, $NaNH_2$, $LiNH_2$ — не образует циклопентадиена [362, 363].

В случае депротонирования незамещенного 2Н-тиопирана указанными основаниями отрыв протона возможен из С-2 и С-6 положений гетероцикла [362, 363]. Возникающие анионы с галоидными алкилами дают 2-алкил, 6-алкил-2Н-тиопираны и 4-алкил-4Н-тиопиран. Характер возникающего продукта зависит от природы металла, полярности растворителя, температурного режима и интервала между металлированием и алкилированием [362, 363]. Предложена следующая схема превращения 2Н-тиопирана с амидами металла:

2Н-Тиопиран металлируется по С-6 до 6-Li-2Н-тиопирана, который превращается в более стабильный анион «А», последний с галоидными алкилами превращается в 2Н- или 4Н-тиопираны [362, 363].

Депротонирование 2Н-тиенотиопирана сильными основаниями (KNH_2, $NaNH_2$, BuLi) в неполярных растворителях осуществляется исключительно по положению С-2 тиофенового цикла, в полярных растворителях имеет место отрыв водорода из С-2 тиопиранового кольца и образование аниона «Б» [364]:

Анион «С» при действии гексаметилфосфотриамида (НМРТ) превращается в анион «Б». Анионы «Б» и «С» при действии алкилгалогенидов образуют продукты алкилирования в положение С-2-тиофенового кольца и С-4-тиопиранового цикла, соответственно [364]. Авторами показана возможность введения трех метильных групп с образованием триметилтиенотиопиранов [364]:

Высокая кислотность тиопиранов, по мнению авторов [359], позволяет предположить, что тиопиран-анионы имеют 6-π-электронную систему, а два дополнительных электрона занимают вакантную *d*-орбиталь серы [359]. Пиран-анион в силу отсутствия свободных *d*-орбиталей у кислорода неустойчив. N-Метил-2, 4, 6-трифенил-1, 2-дигидропиридин ($pK > 40$) в силу низкой кислотности не образует соответствующего аниона [359]. Следует заметить, что мерой кислотности тиопиранов (и их изоэлектронных аналогов) является сродство тиабензол-аниона к протону (ΔE^-). ΔE^- коррелирует с pK_a для 2Н- и 4Н-тиопиранов, 2Н-тиопирандиоксида и 4Н-пирана [275, 360]. Результаты вычислений стандартными методами ППДП/2 показывают, что заселенность 3*d*АО серы невелика даже по завышенной оценке, свойственной методу. Это позволило заключить, что акцептирования двух дополнительных π-электронов на вакантных *d*-орбиталях серы, уменьшающих их число до ароматического секстета, не происходит, так как требуются очень большие затраты энергии [275, 360]. Этот анион можно представить как пентадиенильный, замкнутый δ-связями на сернистый мостик. Как и в пиран-анионе *p*π-сопряжение в нем отсутствует. Донорно-акцепторное взаимодействие 3*d*π-АО серы с π-системой углеродного скелета очень мало и не является причиной повышенной стабильности тиопиран-аниона по сравнению с его кислородным аналогом [275, 360]. Повышенная

кислотность тиопиранового цикла ($pK_a = 20$) по сравнению с пирановым ($pK_a = 37$) обусловлена, видимо, относительно небольшим изменением его энергии при отрыве протона, а не наличием *d*-орбиталей в валентной оболочке серы, как предполагалось ранее [358, 359]. По той же причине способность сульфона 2Н-тиопирана ($pK_a = 14{,}3$) отдавать протон не ниже, чем у циклопентадиена ($pK_a = 15$), высокую кислотность которого объясняют ароматичностью возникающего аниона [275, 360, 361].

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ТИОПИРАНОВ, ИХ СУЛЬФОНОВ, СОЛЕЙ ТИОПИРИЛИЯ И ИХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ АНАЛОГОВ

4Н-Тиопираны гидрируются до тетрагидротиопиранов IV на P*d*-катализаторе при комнатной температуре. Однако полное и быстрое насыщение тиопиранового кольца происходит при 100° и 5—6 Мпа в спиртовом растворе с выходами 72—82% [366, 367]:

R^3, R^4, R^2, R^5, R^1, S — II $\xrightarrow{H_2, Pd/C}$ R^3, R^4, R^2, R^5, R^1, X — IV, XXIX а, б, г, и, к X = O, S $\xleftarrow{H_2, Rh/C}$ R^3, R^4, R^2, R^5, R^1, O — XXV

а) $R^1 = R^3 = R^5 = C_6H_5$, $R^2 = R^4 = H$; б) $R^1 = R^3 = R^5 = C_6H_5$, $R^3 = CH_3$, $R^4 = H$; г) $R^1 = R^5 = C_6H_5$, $R^2 = R^4 = CH_3$, $R^4 = H$; и) $R^1 = R^5 = C_6H_5$, $R^2 = R^3 = R^4 = H$; к) $R^1 = R^5 = C_6H_5$, $R^3 = CH_3$, $R^4 = H$

При гидрировании пиранов XXV с теми же замещающими группами наилучшие выходы (40—45%) получены в присутствии родиевого катализатора при 40° и 2 Мпа. Заниженные выходы тетрагидропиранов объясняются нестабильностью исходных пиранов и частичным их гидрогенолизом в условиях процесса [366, 367]. При гидрировании 2,6-дифенил-4Н-пирана в присутствии родиевого катализатора одновременно с насыщением пиранового цикла происходит исчерпывающее восстановление обеих фенильных групп с образованием 2,6-ди (циклогексил) тетрагидропирана XXIX и (выход 86%) [366]. Менее результативно гидрирование замещенных пиранов в присутствии никеля Ренея. В этом случае наблюдается образование тетрагидропиранов в смеси с разнообразными продуктами расщепления [382, 383, 384].

5,6-Полиметилен-4Н- и 6Н-тиопираны гидрируются в присутствии P*d*-катализатора с небольшими скоростями уже при 20—50° и 5 Мпа. Оптимальными условиями их гидрирования

на 10% Pd/C можно считать температуру 100° и начальное давление 5 Мпа. В этих условиях выходы тиадекалинов достигают 90% [367, 368]:

VIII: а) $R = Ar = C_6H_5$, $n = 2$; д) $Ar = C_6H_5$, $R = H$, $n = 2$; л) $Ar = C_6H_5$, $R = CH_2C_6H_5$, $n = 2$;

X: а) $R = Ar = C_6H_5$, $n = 1$; д) $Ar = C_6H_5$, $R = CH_2C_6H_5$, $n = 1$; б) $Ar = C_6H_5$, $R = H$, $n = 1$;

CVI: а) $Ar = R = C_6H_5$, $n = 2$; б) $Ar = C_6H_5$, $R = C_6H_4$-OCH_3 = п, $n = 2$; в) $Ar = C_6H_5$, $R = C_6H_3(OCH_3)_2$, $n = 2$;

CVII а) $R = Ar = C_6H_5$, $n = 1$.

При гидрировании изомеров VIII а, CVI а и XXI и их изологов CVIII, CIX, связанных между собой генетически, образуется один и тот же изомер XXXVIII* а [90, 367, 368]:

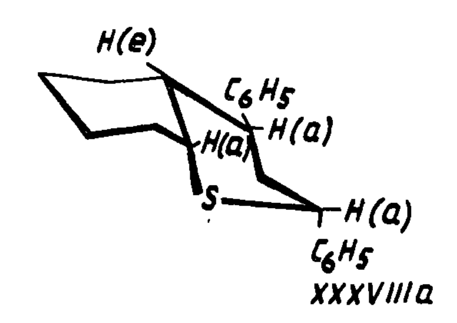
В случае гидрирования сульфидов CVI б, в и их изологов [90, 369] также возникает один из возможных изомеров, свидетельствуя о стереонаправленности процесса. Возникающие сульфиды XXXVIII, XXXIX оказались идентичными полученным

* Здесь приведены структуры с уточненным с помощью РСА положением двойных связей [121].

при диспропорционировании гидротиохроменов VIII, X, XXI, CVI, CVII при действии кислот.

Изучение структуры 3,5-дифенил-тиабицикло-[4, 4, 0]-декана XXXVIII а методом ПМР и с помощью рентгеноструктурного анализа позволило установить цис-цис-цис конфигурацию и предпочтительную конформацию [369].

Возникновение цис-цис-цис-изомера XXXVIII а в различных по своему характеру реакциях — каталитическом гидрировании и диспропорционировании указывает на то, что этот изомер является наиболее энергетически выгодным по сравнению с другими из-за отсутствия заметного взаимодействия между заместителями и гетероатомом [369]:



Полученные результаты подтверждают известное положение о том, что при гидрогенизации на Pd/C происходит цис-присоединение водорода.

В указанных выше условиях 5-оксо-5, 6, 7, 8-тетрагидро-4H-тиохромены XIII а, б подвергаются гидрогенизации с сохранением ангулярной двойной связи и карбонильной группы [367, 370, 371):

XIII а, б $\xrightarrow[H_2;\ 5\text{-}10\ МПА]{Pd/C;\ Rh/C;\ NiR}$ CIX а, б

а) $R{=}H$, б) $R{=}CH_3$

Полного восстановления соединений XIII а, б не наблюдалось и в присутствии родиевого и никелевого катализаторов в «жестких» условиях (100—150° и начальном давлении водорода 5,07—10,13 Мпа). Основной причиной подобной устойчивости соединений XIII а, б является наличие цепи сопряжения, включающей карбонильную группу и свободные электронные пары серы. Этот вывод подтверждается тем, что 5-гидрокси-гидротиохромены CX, продукты их дегидратации — дигидро-4H-тиохромены CXI и конденсации CXII, в которых такое сопряжение отсутствует, гидрируются с образованием тиадекалинов [371, 372]:

Следует заметить, что карбонильная группа в положении С-4 гетероцикла тиохроманона CXIV при гидрировании на Pd/C в уксусной кислоте или этилацетате способна восстанавливаться [373]:

При гидрировании в среде этилацетата возникает примесь димера «Д».

Каталитическое гидрирование 4-оксо-4Н-хроменов в мягких условиях на платиновом катализаторе сопровождается полным гидрированием карбонильной группы [385].

Гидрогенизация 5-оксо-гидрохроменов XXVII а-г в мягких условиях (при 40—50° и начальном давлении водорода 5,05 Мпа на родиевом катализаторе в этаноле) протекает как с сохранением карбонильной группы и ангулярной связи и образованием 5-оксо-1-оксабицикло-[4. 4. 0]-дец-9-енов CXIX, так и с полным насыщением и образованием пергидрохроменов CXX [386]:

а) $R=H$, $R^1=Ar=C_6H_5$; в) $R=H$, $Ar=C_6H_5$, $R^1=C_6H_4OCH_3$—4; г) $R=H$, $R^1=C_6H_5$, $Ar=C_6H_4OCH_3$-п; д) $R=H$, $Ar=R^1=C_6H_4OCH_3$.

Выходы соединений CXIX, CXX составляют 37—90% и 5—45%, соответственно [386]. Следует отметить большую в сравнении с 4Н-пиранами устойчивость соединений XXVII к гидрогенолизу. Наличие в положении С-2 метоксифенильного заместителя способствует образованию пергидрохроменов CXX г, д, что, видимо, связано с влиянием указанных заместителей на характер адсорбции соединений на катализаторе [386].

При гидрогенизации соединения XXVII а в основном образуется 2,4-дифенил-5-оксо-1-бицикло-[4.4.0]-дец-9-ен CXIX а (90%) и 5% пергидрохромена CXX а. Дальнейшее его гидрирование до соединения CXX а наблюдается лишь при 120°, что, видимо, связано со стерическими факторами [386].

Тиохромены [52, 63, 75, 68] и изотиохромены [374] гидрируются над платиновым и палладиевым катализаторами, образуя цис-изомеры соответствующих тиохроманов и изотиохроманов. Так, гидрирование 3,4-диметил-2H-тиохромена на Pd/C в этилацетате при 30° протекает стереоселективно с образованием цис-изомера насыщенного сульфида (85%) [75], в то время как 1,3- или 1,4-диметил-2-тиохромены на том же катализаторе при 80° образуют исключительно цис-1,3- или 1,4-диметилизотиохромены [374]:

$H_2; Pd/C$

$R^1, R^2 = H, CH_3$

Гидрогенизация 9R-симм-октагидротиоксантенов XIX протекает с небольшой скоростью до пергидротиоксантенов XXXI (10% Pd/C, 50—100°, 5 Мпа):

$H_2/Pd/C$; $(C_2H_5)_3SiH$, CF_3COOH

XIX а, б, д — XXXI а, б, д

а) $R = H$; б) $R = CH_3$, д) $R = C_6H_5$

При каталитическом гидрировании сульфида XIX б (R-CH_3) выделен тот же изомер, что и при его диспропорционировании под влиянием кислот [82, 85, 119].

Бензодигидротиохромены XV проявляют значительную устойчивость к гидрогенизации, превращаясь в насыщенные соединения XLI в сравнительно жестких условиях (130°, ~8 Мпа):

H_2, P

XV — XLI

Скорость гидрогенизации на Pd/C соединений, содержащих 4H-тиопирановый цикл, убывает в следующем ряду [367]:

Сульфиды приведенных рядов гладко восстанавливаются в условиях ионного гидрирования при действии ионной пары $(C_2H_5)_3$ SiH/CF_3COOH, образуя соответствующие соединения, включающие тетрагидротиопирановый цикл [184]. В аналогичных условиях подвергаются ионному гидрированию пиразолопираны XVII [107], 9R-симм-октагидроксантены XXIV и 9R-симм-октагидроселеноксантены [184, 375]:

$(C_2H_5)_3SiH/CF_3COOH$

4H-Тиопираны II к и 9R-симм-октагидротиоксантены XIX а, б, д восстанавливаются в условиях реакции Клеменсена с образованием 4-метил-2,6-дифенил-тетрагидротиопирана IV к и 9R-пергидротиксантенов XXXI, соответственно. Видимо, в условиях реакции Клеменсена имеет место диспропорционирование 4H-тиопиранов, возникающие хлориды симм-октагидротиоксантилия восстанавливаются до 4H-тиопиранов, в результате процесс необратимо смещается в сторону образования насыщенных сульфидов IV к, XXI а, б, д [110, 376].

Гидрирование сульфонов тиопиранов протекает легче по сравнению с соответствующими тиопиранами, что объясняется меньшим эффектом отравления катализатора. Во всех известных случаях имеет место насыщение двойных связей гетероцикла и сохранение сульфогруппы. В качестве катализаторов чаще используют 5—10% P*d* и P*t* на угле [380]. Так, гидрирование 3-фенил-2H-тиопиран-1,1-диоксида в метаноле над палладием на угле дает S,S-диоксид 3-фенил-тетрагидротиопирана, а 2H-тиохромен-S,S-диоксид превращается в сульфон тиохромана [377].

Имеются сведения о гидрировании 2H-тиопиран-S,S-диоксидов на никеле Ренея при 20° с выходом до 84% S,S-диоксидов-тетрагидротиопиранов [339]:

NiRe

Гидрирование 4H-дигидротиопиран-S,S-диоксидов на никеле Ренея также проходит с сохранением сульфогруппы [366].

При гидрогенизации 2-метил-4-оксо-4, 4а, 8, 8а-тетрагидро-1-тиохромен-S,S-диоксида на Pd/C наблюдается сохранение карбонильной группы, в то время как на платине в слабокислой среде происходит ее восстановление до гидроксильной [378].

Важно отметить, что сульфоны 2,4-дифенил-5-оксо-тетрагидро-4Н-тиохроменов CXIII в отличие от соответствующих им сульфидов при гидрогенизации в сравнимых условиях (Pd/C, 70—100°, ~5 Мпа) не сохраняют ангулярную связь, а при 100° наблюдается восстановление карбонильной группы до гидроксильной [370—372].

CXIII $\xrightarrow{H_2, Pd/C}$

Восстановление двойной связи гетероцикла, находящейся в сопряжении с карбонильной группой в положении С-4, имеет место и при гидрогенизации в присутствии Pd/C диоксидов тетрагидротиохромонов.

$\xrightarrow{H_2;\ Pd/C}$

Причем наблюдается первоначальное гидрирование двойной связи, сопряженной с карбонилом [378].

Гидрогенизация 5,7-диметил-транс-4а, 9а-дигидротиоксантен-S,S-диоксида CXIV на Pt и Ni протекает стереоспецифически с образованием транс-гексагидроксантен-S,S-диоксида CXV [379]:

CXIV $\xrightarrow{H_2, Pt, Ni}$ CXV

Тогда как гидрогенизация 2, 5, 7-триметил-транс-4а, 9а-дигидротиоксантендиоксида-10,10, транс- и цис-изомеров 2, 4, 5, 7, 9а-пентаметил-4а, 9а-дигидротиоксантендиоксида— 10,10 протекает стереоспецифически неоднозначно и требует более жестких условий [379].

В отличие от сульфонов сульфоксиды тиохроманона восстанавливаются над Pd/C в этилацетате с образованием соответствующего сульфида. Причем первоначально восстанавливается сульфоксидная группа, затем карбонильная, а при увеличении количества катализатора образуется тиохроман [373]:

Гидрогенизация соединений ряда 5-оксо-5, 6, 7, 8-тетрагидротиохроменов XIII в присутствии аммиака (гидроаминирование) на палладиевом катализаторе при температуре 100°, давлении 6 Мпа приводит к аминированию карбонильной группы и насыщению только одной двойной связи с сохранением ангулярной π-связи. Однако выход гидрохлорида 5-амино-1-тиабицикло-[4.4.0]-деценов CXVI всего 10—12% [381]:

R = H, CH_3

Оксимы гексагидротиохромен-S,S-диоксидов CXVII гладко и с высокими выходами (88%) восстанавливаются на никеле Ренея при 100° и давлении ~ 10 Мпа, образуя 5-аминотиодекалин-S,S-диоксиды CXVIII [381]:

R = H, CH_3

Восстановление солей тиопирилия и их конденсированных аналогов алюмогидридом лития или боргидридом натрия приводит к 2H- и (или) 4H-тиопиранам. Эта реакция служит одним из распространенных способов получения соединений с тиопирановой структурой и была подробно рассмотрена ранее. Здесь же следует отметить, что характер восстановления солей тиопирилия и их конденсированных аналогов объясняется распределением электронной плотности в катионе, которая обусловлена не только наличием атома серы в цикле, но и природой и положением замещающих групп, оказывающих также влияние на направление атаки реагента. Так, алкиларилзамещенные соли тиопирилия и пирилия, имеющие заместители в положениях 2, 6; 2, 3, 6; 2, 3, 5, 6 с алюмогидридом лития образуют только 4H-тиопираны или 4H-пираны [83, 84, 136]

R^1, R^5 = Ph; R^3 = H, Ph; R^2, R^4 = H, CH_3, Ph; X = ClO_4, Cl, BF_4.

Конденсированные соли тиопирилия в аналогичных условиях образуют смесь 2H- и 4H-тиопиранов [27, 52, 76, 78, 459].

При восстановлении незамещенных в положении С-4 солей 5, 6-три- и тетраметилентиопирилия алюмогидридом лития возникают только 4H-тиопираны, в тех же условиях замещенные в положении С-4 соли 5, 6-тетраметилентиопирилия образуют смесь 4H- и 6H-тиопиранов в соотношении 6:1 [72, 276].

Восстановление солей тиопирилия и бензо-[в]-тиопирилия боргидридом натрия дает только 2H-тиопираны [52, 300]:

При восстановлении солей тиопирилия по Клеминсену возникают насыщенные циклические сульфиды [460]:

Образование последних, вероятно, следует рассматривать как результат диспропорционирования возникающих тиопиранов. Такое предположение подтверждается возможностью получения циклических сульфидов путем превращения соответствующих тиопиранов в условиях реакции Клеминсена [376]:

R = H, CH_3

Восстановление солей 2, 4, 6-триарилтиопирилия и пирилия металлами (цинком, магнием, медью, серебром) в инертной среде приводит к образованию соответствующих радикалов [456, 457], окрашивающих раствор в малиновый цвет, который сохраняется в инертной среде в течении нескольких дней и дает интенсивный стабильный синглет в спектре ЭПР.

Ar = Ar^1 = Ph; Ar = Ph, Ar^1 = $C_6Д_5$; Ar = $C_6Д_5$, Ar^1 = Ph; Ar = Ar^1 = $C_6Д_5$ Me = Zn, Mg, Cu, Ag

При одноэлектронном восстановлении незамещенного катиона тиопирилия цинком в ацетонитриле возникает дитиопиранил, который с трифенилметилфторборатом превращается в соль дитиопирилия [458]:

Разработан способ каталитического восстановления солей тиопирилия III, тетрагидротиохромилия XXIV и симм-октагидротиоксантилия XXX до тиациклогексанов IV, тиадекалинов XXXVIII и пергидротиоксантенов XXXI, соответственно. В качестве катализатора используют 10% P*d*/C, P*t*/C и P*t*O_2. Процесс осуществлялся при температуре 80—100° и начальном давлении водорода 8,1—10,1 Мпа [387]. Выход насыщенных сульфидов IV, XXXVIII, XXXI составляют 65—79%:

III, XXX, XXXIV — II, VIII, XIX — IV — XXXVIII — XXXI

$R^1 = R^5 = C_6H_5$; $R^3 = C_6H_5$, H; $R^2 = CH_3$, H; $R^1 + R^2 = (CH_2)_4$, $R^3 = R^5 = C_6H_5$, $R^4 = H$; $R^1 = R^2 = R^4 = R^5 = (CH_2)_4$, $R^3 = H$; X = $= CF_3COO$, Cl, BF_4

Наиболее эффективным оказался 10% P*d*/C, в присутствии которого соли III, XXXIV, XXX независимо от структуры с высокими выходами превращались в соответствующие насыщенные сульфиды (IV, XXXVIII, XXXI) [387, 388] Исполь-

зование в качестве катализаторов P*d* и R*h*, полученных восстановлением солей этих металлов «эфиром Ганча», позволило получить лишь тиациклогексан III ($R^1=R^5=C_6H_5$, $R^1=R^3=R^4=H$) с высоким выходом (78%) в присутствии меньшего количества металла, чем в случае 10% P*d*/C. Катализатор Адамса (PtO_2) также не дает преимущества в сравнении с P*d*/C [387].

Значительное влияние на процесс восстановления оказывает природа аниона. Так, при восстановлении солей 2, 6-дифенилтиопирилия III выход 2, 6-дифенилтиациклогексана IV снижается с изменением аниона в ряду: CF_3COO, Cl, BF_4. Видимо, трифторуксусная кислота, выделяющаяся в результате реакции восстановления соли III, обладая сильным протонирующим действием, способствует протеканию процесса по ионному механизму [387]. На примере устойчивых тетрафторборатов III, XXXIV, XXX показано, что строение катиона солей не оказывает существенного влияния на выход насыщенных сульфидов [387]. Процесс восстановления солей тиопирилия III и тетрагидротиохромилия XXXIV происходит через образование 4H-тиопирановых структур. Так, при восстановлении тетрафторбората 2, 4, 6-трифенилтиопирилия III в мягких условиях (30°, 4 Мпа) в присутствии 10% P*d*/C с выходом 70% был получен 2, 4, 6-трифенил-4H-тиопиран II а. При гидрировании в оптимальных условиях тетрафторбората 2, 4-дифенил-5, 6, 7, 8-тетрагидротиохромилия XXXIV а через 4—5 часов в составе реакционной смеси обнаружен 2, 4-дифенил-5, 6, 7, 8-тетрагидро-4H-тиохромен VIII а. Все насыщенные сульфиды IV, XXXI, XXXVIII оказались идентичными образцам, полученным встречным синтезом при диспропорционировании 4H-тиопиранов II, тетрагидро-4H-тиохроменов VIII и 9R-симм-октагидротиоксантенов XIX, что находится в согласии с ионным механизмом гидрогенизации указанных солей [387].

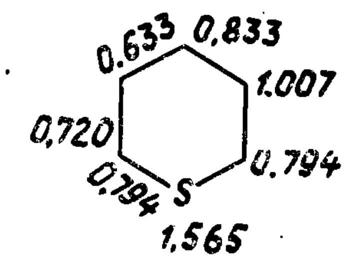
4. СВОЙСТВА СОЛЕЙ ТИОПИРИЛИЯ

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КАТИОНА ТИОПИРИЛИЯ

В современной интерпретации катион тиопирилия подобно катиону пирилия описывается как резонансный гибрид тиониевой и трех карбениевых структур [25, 219, 304, 389—391]:

Эти граничные формулы отражают два основных свойства катиона тиопирилия — ароматичность и тенденцию к взаимодействию с нуклеофильными реагентами. Расчет электронной плотности и порядка связей незамещенного катиона тиопирилия, выполненный еще до того как был осуществлен его синтез, позволил теоретически обосновать направление нуклеофильных реакций. Реакции солей тиопирилия с нуклеофильными реагентами — H_2O, аминами, реактивами Гриньяра и др. протекают с образованием 2, 4- или 6-замещенных тиопиранов, Вклад тиониевой структуры отражается в реакциях солей тиопирилия с литийорганическими соединениями, нуклеофильная атака которых осуществляется по атому серы [79, 210, 212—216].

Ароматический характер катиона тиопирилия подтверждается относительно высокими значениями величины энергии делокализации (44—46 ккал/моль) и порядков связей [389, 390]:



Молекулярная диаграмма свидетельствует о неравномерном распределении электронной плотности в α, β и γ-положениях катиона тиопирилия. Однако в спектре ПМР катиона тиопирилия в отличие от его изоэлектронных аналогов — катионов пирилия и пиридиния — наблюдается наложение сигналов β и γ-протонов, что позволило авторам [330, 392] высказать предположение о равенстве зарядов на β и γ-углеродных атомах и объяснить возможным оттягиванием электронной плотности вакантными 3*d*-орбиталями серы [394] (табл. 6)

Таблица 6

Значения химсдвигов (δ) α, β, γ-протонов катионов пирилия, тиопирилия и пиридиния

Соединение	α-H	β-H	γ-H	Ссылки
Перхлорат тиопирилия	10,00	8,9	8,9	[330]
	10,20	9,11	9,11	[394]
Перхлорат пирилия	9,50	8,40	—	[392]
	9,70	8,53	9,36	[394]
Перхлорат N-этилпиридиния	8,82	8,22	8,60	[394]

Расчет расширенным методом Хюккеля полученный на основании спектров ПМР перхлоратов тиопирилия пирилия и N-этилпиридиния привел авторов к заключению о существен-

ной роли $d_\pi p_\pi$-сопряжения в катионе тиопирилия [394] Однако этот расчет приводит вопреки ожиданиям к значительному отрицательному заряду на сере и явно завышенному заряду на α-углеродном атоме [394] (см. табл. 7).

Неэмпирическим методом и методом ССПМО в приближении ППДП/2 установлено, что включение 3*d*-орбиталей серы в базис почти не меняет распределение электронной плотности в тиопирановом цикле [396].

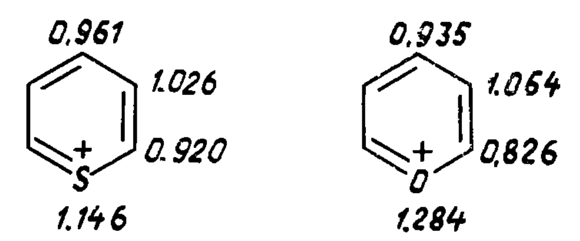
Таблица 7

Заряды на атомах в катионах тиопирилия, вычисленные различными методами с учетом и без учета (в скобках) 3*d*-орбиталей серы

Атом	ab initio [397]	ППДП [395]	PMX [394]
S	0,28 (0,24)	0,27 (0,27)	−2,0 (−1,0)
C_α	−0,08 (−0,17)	0,02 (0,11)	0,93 (0,88)
C_β	−0,11 (−0,11)	0,08 (−0,01)	0,26 (−0,04)
C_γ	−0,06 (−0,05)	0,09 (0,15)	0,33 (0,21)

Вакантные 3*d*-орбитали серы, видимо, не участвуют в образовании химических связей. Заселенность этих орбиталей в катионе тиопирилия невелика [395 397].

Вывод о существенной роли 3*d*-орбиталей атома серы не подтверждается и распределением электронных плотностей в катионах пирилия и тиопирилия, вычисленных методом SCF-MO [393]



Сравнение расчетов π-электронного строения катиона тиопирилия, проведенных различными методами, показывает, что относительная величина зарядов на атомах существенно зависит от оценки параметров. Современными методами (abinitio, ППДП/2) получено иное распределение заряда, чем при расчетах в π-приближении Менее надежными методами являются МОХ и ППП.

Отличительной чертой электронной структуры катиона тиопирилия является приблизительное равенство зарядов на углеродных атомах, причем они малы по величине (табл. 8). *d*-Орбитали серы оказывают лишь локальное действие на электронную структуру катиона тиопирилия оттягивая небольшую часть электронной плотности от соседних углеродных атомов [395].

Таблица 8

Распределение π-электронной плотности в катионе тиопирилия полученное различными методами [396]

Атом	МОХ [389]	МОХ [390]	МОХ [398]	ППП [400]	ППП [399]	ППДП/2 [395]	abinitio [397]
S	1,72	1,57	1,48	1,15	1,47	1,54	1,52
C_α	0,78	0,79	0,85	0,92	0,89	0,91	0,89
C_β	0,96	1,01	0,98	1,03	0,95	0,90	0,95
C_γ	0,80	0,83	0,85	0,69	0,84	0,84	0,81

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОЛЕЙ ТИОПИРИЛИЯ

Соли тиопирилия поглощают в более длинноволновой области **УФ-спектра,** чем соответствующие соли пирилия и пиридиния [400].

Таблица 9

УФ-спектры перхлоратов тиопирилия и пирилия [402]

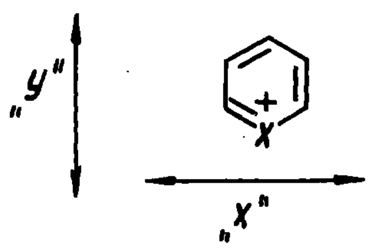
Перхлораты	λ_{max}, нм (log ε)
Тиопирилия	195 (—), 246 (—), 285 (—)
2, 6-Дифенилтиопирилия	254 (4,09), 335 (3,21), 419 (4,11)
2, 4, 6-Трифенилтиопирилия	250 (4,07), 275 (4,06), 375 (4,30), 415 пл (4,20)
Пирилия	2,19 (—), 270 (—)
2, 6-Дифенилпирилия	285 (3,94), 313 пл (3,85), 416 (4,12)
2, 4, 6-Трифенилпирилия	240 (4,05), 282 (4,12), 369 (4,46), 419 (4,31)

Поглощение обусловлено синглет-синглетными π-π* переходами электронов. В соответствии с экспериментальными данными расчеты показывают, что метильные группы в α и β положениях ведут к батохромному сдвигу длинноволновой полосы поглощения, а в γ — к гипсохромному [395].

Распределение π-электронной плотности в основном состоянии катиона без заместителей не объясняет влияние метильных групп на его УФ-спектр. Видимо, эффект метильных групп связан с симметрией молекулы, которая определяет вид граничных молекулярных орбиталей [395]. Экспериментально установлено и подтверждено расчетами методом ППП КВ, что фенилзамещенные соли тиопирилия поглощают излучение больших длин волн, чем незамещенный катион тиопирилия. При наличии фенила в четвертом положении катиона появляется дополнительная полоса поглощения (табл. 9). Энергия длинноволновых переходов в фенилзамещенных солях тиопирилия и пирилия приблизительно одинаковы [275].

Расчеты методом ППП КВ свидетельствуют, что дополнительно к поляризованному перпендулярно оси симметрии катионов переходу появляется переход с моментом, направленным вдоль оси симметрии [402]. Обе полосы поглощения, отвечающие этим переходам, почти целиком обусловлены возбуждением электрона на НВМО с первой и второй ВЗМО. Оба перехода сопровождаются сосредоточением электронной плотности на гетероатоме [403]. Отмечается, что длинноволновый переход в катионах сопровождается значительным внутримолекулярным переносом заряда [404].

Арильные заместители в α-положении приводят к значительному батохромному сдвигу «X» полосы, в γ-положении — смещают «Y» полосу.



Полоса «Y» смещается в сторону больших длин волн в ряду: катион пирилия, тиопирилия, селенопирилия. Причем, ε_{max} в «X» полосе уменьшается, а в «Y» — увеличивается [24, 406].

ПМР-спектр катиона тиопирилия имеет ряд существенных особенностей в сравнении с ПМР-спектрами катиона пирилия и пиридиния (табл. 10). Полосы поглощения катиона тиопирилия смещены в область более слабого поля относительно сигналов в спектрах изоэлектронных аналогов [394].

Таблица 10

Химические сдвиги (δ) спектров ПМР перхлораторов тиапирилия (I) пирилия (II) и этилпиридиния (III) в CF_3COOH при 60 мГц [397]

Соединение	I	II	III
H_α	10,20	9,70	8,81
H_β	9,11	8,53	8,22
H_γ	9,11	9,36	8,60

Несмотря на уменьшение электроотрицательности атома серы в сравнении с кислородом в катионе пирилия, диамагнитного сдвига сигнала α-протона не происходит, но отмечается парамагнитный сдвиг сигнала β-протона [397, 406]. В результате парамагнитного сдвига в незамещенном катионе тиопирилия имеет место совмещение сигналов протонов β и

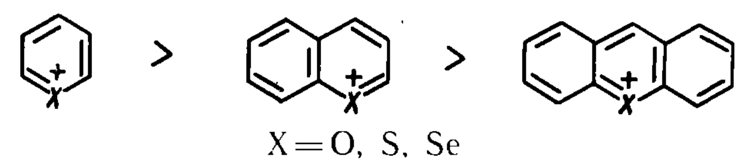
γ-положения, что объясняется равенством зарядов на соответствующих углеродных атомах [397]. Предполагается, что значительная величина химсдвига δ (H_α) в спектре катиона тиопирилия связана с магнитной анизотропией атома серы [394, 397]. В работе [407] смещение сигнала α-протона в слабое поле в ряду катионов пирилия, тиопирилия и селенопирилия объясняется ростом электростатического влияния гетероатома, которое растет симбатно уменьшению электронной плотности на гетероатомах катионов.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ КАТИОНА ТИОПИРИЛИЯ

Исследование равновесных реакций типа:

X = O, Y = S, Se; X = Se, Y = O

позволили выявить относительную стабильность катионов тиопирилия, пирилия, селенопирилия и их бензо- и дибензоаналогов. Реакции катионов пирилия и селенопирилия с тиопираном протекают с количественным образованием перхлората тиопирилия [303, 304], в то время как при взаимодействии катиона пирилия с селенопираном, а катиона селенопирилия с пираном наблюдается образование примерно равных количеств соли пирилия и селенопирилия [304]. Эти данные свидетельствуют о большей стабильности катиона тиопирилия в сравнении с катионами пирилия и селенопирилия. Для одного и того же гетероатома в рядах соответствующих бензо- и дибензопроизводных качественно оцененная стабильность растет в ряду [303, 304]:



X = O, S, Se

Однако количественные исследования стабильности катионов бензо- и дибензотиопирилия путем измерения констант pK_{R^+} равновесия $R^+ + H_2O \rightleftarrows ROH + H^+$ свидетельствует о большей стабильности катиона ксантилия в сравнении с катионом хромилия [303, 304]. Большая стабильность катионов тиопирилия, тиохромилия и тиоксантилия в сравнении с кислород- и селенсодержащими аналогами подтверждается данными количественных исследований [303, 304]. Катион тиопирилия более стабилен и в сравнении с карбоциклическим катионом тропилия, для которого $pK_{R^+} = +4,7$ [303] (табл. 11).

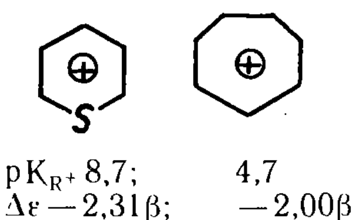
Значения pK_{R^+} для кислород-, азот-, серу- и селеносодержащих гетероциклических катионов [303, 304]

Катион	X = O	X = S	X = Se	X=N-CH₃ [408]
1	2	3	4	5
	< 5/408/	> +6	-	» 16
	-1,96	+ 3,15	+ 1.20	16,5
	- 0,83	-0,21	-1,67	9,86
	-5,96	-1,67	-4,28	11,94
	-	2,17	0,20	- 15,3

Константы pK_{R^+} определены спектрофотометрическим методом с использованием уравнения:

$$pK_{R^+} = C_0 + lg\frac{[R^+]}{[ROH]}$$

Следует отметить, что существует линейная зависимость между устойчивостью катионов, величиной pK_{R^+} и энергией делокализации π-электронов ($\Delta\varepsilon$): чем выше значение pK_{R^+}, тем устойчивее катион [409]. Так, например, стабильность катиона тиопирилия в сравнении с катионом тропилия наглядно демонстрируется значениями pK_{R^+} и $\Delta\varepsilon$ [409]:



pK_{R^+} 8,7; 4,7
$\Delta\varepsilon$ —2,31β; —2,00β

Ароматичность катионов предложено оценивать константой K, которую получают путем суммирования констант k, определяемых типом связей и числом π-электронов, участ-

вующих в делокализации. По отношению к бензолу, для которого принято считать K=0, константа ароматичности K для катионов тропилия, пирилия и тиопирилия, соответственно равны 100, 97, 80. Энергия делокализации в этих случаях рассчитана методом НМО [258 350]

Степень делокализации заряда в гетерокатионе тем выше, чем выше π-донорная способность гетероатома. Атом кислорода в меньшей степени проявляет π-донорные свойства, чем атомы серы и азота, донорная способность которых примерно одинакова [389, 410].

Этим можно качественно объяснить тот факт, что тиопирилиевый и пиридиниевый гетероциклы значительно более стабильны, чем пирилиевый [391].

По оценке простым методом Хюккеля энергия делокализации катиона тиопирилия равна 46 ккал/моль [389]. Это значение завышено, так как превышает соответствующую величину для бензола и пиридина, однако энергия делокализации тиопирилиевого катиона, по-видимому, велика. Большую величину энергии делокализации имеют фенилзамещенные катионы тиопирилия и его бензопроизводные [411] (табл. 12).

Таблица 12

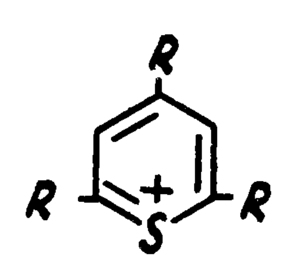
Энергия делокализации в пересчете на один электрон (ДЕ' = ДЕ/п) тропилия, тиопирилия и его конденсированных производных (в единицах β) [411]

Соединение	επ	ДЕ	ДЕ'	pKp+[303]
Тропилий	8,988	2,988	0,427	4,7
Тиопирилий	8,504	2,504	0,417	6
1-Бензотиопирилий	14,265	4,265	0,427	3,17
2-Бензотиопирилий	14,215	4,215	0,422	—
Тиоксантилий	20,034	6,134	0,431	0,21
1-Тиафенантрений	20,030	6,030	0,431	—

Большая степень делокализации π-электронной плотности в тиопирилиевом гетероцикле согласуется с величинами порядков связей [390].

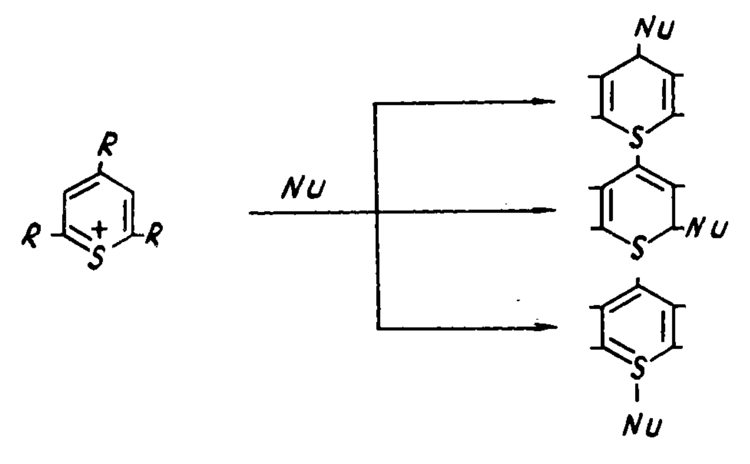
РЕАКЦИИ СОЛЕЙ ТИОПИРИЛИЯ С НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

Как уже отмечалось выше, для солей тиопирилия и их конденсированных аналогов наиболее характерны реакции, связанные с нуклеофильной атакой гетероцикла. Расчет π-электронной плотности катиона тиопирилия свидетельствует о том, что нуклеофильная атака предпочтительна в α-положение, менее в γ, присоединение нуклеофила в β-положение маловероятно.



R	r	π_{rr}	S_r	L_r
H	α	0,485	1,927	−1,619
H	γ	0,3888	1,847	−1,929
	S	0,420	1,197	−2,639
	α	0,406	1,893	−2,085
C_6H_5	γ	0,353	1,809	−2,396
	S	0,418	1,423	−2,452

Индексы реакционной способности солей пирилия и тиопирилия, приведенные в работе [389] свидетельствуют о том, что нуклеофильной атаке может подвергаться и атом серы за счет наличия свободных *d*-орбиталей



Если в γ-положении имеются заместители XR (X=O, S), галоид, то нуклеофил замещает эти группы.

ДЕЙСТВИЕ ВОДЫ И ГИДРОКСИЛ-ИОНА

Анализ продуктов гидролиза перхлората тиопирилия методом УФ-спектроскопии показали, что катион тиопирилия остается неизменным до pH 6, и лишь при более высоких значениях pH постепенно наступает гидролиз, что фиксируется спектрофотометрически — исчезают характеристические полосы катиона тиопирилия (λ_{max} 245 284 нм) и появляются новые полосы с λ_{max} 235 и 395 нм [24, 25, 29]. Полный гидролиз соли тиопирилия наблюдается при pH 9. В щелочных растворах при pH 6—11 соли тиопирилия образуют псевдооснования, существующие в виде таутомерной смеси циклической и открытой форм:

OH^- ⇄ H^+ (а ⇄ б ⇄ в ⇄ г)

а — S^+; б — S, OH; в — SH, $C\overset{O}{\underset{H}{\leqslant}}$; г — S^-, $C\overset{O}{\underset{H}{\leqslant}}$

Выше рН 11 никаких изменений в спектре не наблюдается /25, 27/, и равновесие полностью смещается в сторону образования тиолята. Полосу 395 нм в УФ-спектре продуктов гидролиза перхлората тиопирилия относят к поглощению аниона «г», возникающего в сильно щелочной среде из тиоглутаконового альдегида «в» [24]. Следует отметить, что в литературе нет единого мнения относительно значения для константы pK_{R^+}равновесия катион тиопирилия⇄псевдооснование [25, 303]. Влияние гетероатома на гидролиз солей проявляется, например, при сравнении поведения в щелочной среде перхлоратов хромилия и тиохромилия. Так, константы pK_{R^+} равновесия катион⇄псевдооснование для тио- и кислородсодержащих аналогов равны 3,15 и 1,86, соответственно, что объясняется, вероятно, различной степенью участия электронов гетероатомов в сопряжении [412].

Устойчивость катиона тиопирилия в щелочной среде в значительной степени зависит от его электронного состояния, определяемого природой заместителей. Электронодонорные заместители в ароматическом кольце бензотиопирилия стабилизируют катион тиопирилия, электроноакцепроторные — делают его менее стабильным [413]. На основании значений pK_{R^+}6,7-замещенного катиона тиохромилия установлено влияние CH_3, CH_3S, CH_3O и галоидов (Cl и Br) на его стабильность CH_3, CH_3O, CH_3S группы оказывают стабилизирующее действие, галоиды (Cl, Br) дестабилизируют катион тиохромилия [25].

Возникающие при гидролизе солей тиопирилия псевдооснования в зависимости от условий реакции претерпевают вторичные превращения различного характера [25, 27, 232, 412, 413]:

В сильно щелочных условиях псевдооснования переходят в открытые десмотропные формы, которые в кислой среде вновь превращаются в соли тиопирилия.

Имеются сведения [415] об устойчивых к действию кислот продуктов гидролиза перхлоратов 2,6-дифенилпирилия, тиопирилия и тиохромилия — тетрафенилпираниловых, тиопираниловых и α,α'-дитиохромениловых эфиров. Однако эти данные, на наш взгляд, требуют более строгих обоснований, поскольку известно [232], что α,α'-дитиохромениловый эфир легко превращается в кислой среде в соль тиохромилия.

Гидролиз перхлората и иодида тиопирилия в среде метанола при действии бикарбоната натрия приводит к 2-метокси-2Н-тиопирану, последний при действии хлорной кислоты превращается в исходный перхлорат тиопирилия [27]:

При гидролизе замещенных в положении С-4 солей тиохромилия возникает смесь тиокумаринов и тиохромена [16, 416]:

Производные 2Н-тиопиран-2-она образуются при действии воды на перхлорат 2-метилтио-3-фенил-5-формилтиопирилия [43]:

РЕАКЦИИ СОЛЕЙ ТИОПИРИЛИЯ С АМИНАМИ

Первичные и вторичные амины при действии на незамещенную соль тиопирилия в среде ацетонитрила приводят к дециклизации катиона и образованию соединений цианинового типа [391, 417]:

$R^1 = CH_3$, C_6H_5, п-CH_3-C_6H_4, п-$CH_3OC_6H_4$, $CH_2C_6H_5$, C_6H_4OH-п, C_6H_4Cl-п; $R^2 = CH_3$, Ph; $X = BF_4$, ClO_4.

п-Нитроанилин и сульфаниловая кислота не реагируют с катионом тиопирилия в жестких условиях.

Соли 2, 4, 6-трифенилзамещенного тиопирилия с аминами жирного ряда дают соли пиридиния, но не взаимодействуют, в отличие от солей пирилия, с ариламинами [391]:

Незамещенные в положении С-2 и С-4 соли тиопирилия в присутствии ацетата натрия в уксусной кислоте вступают в реакции с такими нуклеофильными реагентами как анилин, диметиланилин, *N*-метилдифениламин, антипирин [11]. При этом нуклеофильная атака реагента осуществляется по незамещенному в С-4 положению гетероцикла:

$R = R^1 = H$; $R = R^1 = CH_3$; $R = CH_3$, $R^1 = Ph$

Аналогичный характер носит реакция солей бензотиопирилия и его аналогов с диметиланилином [418]:

X = S, O, Se

В ряду солей пирилия аналогичная реакция получила название пирилирования [419, 420]. Поскольку в составе продуктов реакции содержится 2,6-дифенил-4Н-пиран, авторы предлагают следующую возможную схему реакции пирилирования [419, 420]:

Первоначально возникающий пиран «*а*» в присутствии избытка перхлората 2,6-дифенилпирилия теряет гидрид-ион, превращаясь в пирилиевый катион «*б*». Перхлорат 2,6-ди-

фенилпирилия реагирует с N-метилиндолом без катализатора, образуя наряду с перхлоратом 4-индолил-2,6-дифенилпирилия 2,6-дифенил-4H-пиран [420], что подтверждает приведенную выше схему реакции пирилирования.

С третичными аминами — трифениламином, диэтиламином и другими подобными соединениями, являющиеся нейтральными донорами, соли 2, 4, 6-трифенилзамещенного пирилия и тиопирилия образуют, так называемые, комплексы с переносом заряда [421]. Так, перхлорат 2, 4, 6-трифенилтиопирилия с трифениламином образует кристаллический комплекс 1 : 1, который дает полосы поглощения при 500—600 нм и распадается на исходные компоненты в растворе ацетонитрила

Для комплекса в твердом состоянии характерная эмиссия при 475 нм не наблюдается, но появляется при 850 нм с максимумом экстинкции при 640 нм, которую относят к эмиссии комплекса с переносом заряда:

$$\left[(C_6H_5)_3N: \longrightarrow \text{(2,4,6-Ph}_3\text{-тиопирилий)}\right]^+ ClO_4^-$$

Аналогичные комплексы 2, 4, 6-трифенилтиопирилия и пирилия образуются с N-амино-4 (дицианометилен)-2,6 диметил-1,4-дигидропиридином (ADCN):

$$\left[\text{ADCN} \longrightarrow \text{(2,4,6-Ph}_3\text{-X-пирилий)}\right]^+ A^-$$

$A = ClO_4^-, J^-, BF_4^-$

Эмиссионные максимумы этих соединений находятся в области 700—850 нм.

Комплексы перхлората 2, 4, 6-трифенилтиопирилия с TCNQ [422] проявляют магнитную проводимость на 12 порядков выше, чем комплексы с ADCN [421].

Впоследствии было высказано предположение, что реакция катиона тиопирилия с такими нуклеофильными реагентами как амины и карбанионы (из метиленактивных соединений) также протекают через образование комплекса с переносом заряда (КПЗ) между реагентами [423], однако, зарегистрировать их спектроскопически не удается вследствие быстрого течения реакции.

Способность катиона тиопирилия, представляющего собой 6π-электронную систему, формально структуру бензола, в

котором $-CH=$ группа замещена на $-\overset{+}{S}=$, вести себя как π-акцептор при образовании КПЗ весьма интересна, поскольку бензол, как известно, является π-донором. В отличие от изоэлектронных аналогов (иона N-метилпиридиния и бензола) катион тиопирилия образует КПЗ и с олефинами. Появление двух полос поглощения ПЗ объясняется существованием двух близко расположенных свободных орбиталей в катионе тиопирилия. Величина разности энергий между низшей и второй низшей свободными орбиталями, вычисленная по методу SCF, составляет 1,065 эв, что хорошо согласуется с найденным экспериментально значением 1,06 эв для разницы энергий между двумя поглощениями ПЗ. На этом основании сделан вывод о том, что ион тиопирилия действует как π-акцептор, а две полосы поглощения ПЗ, наблюдаемые для системы: ион тиопирилия — олефин, обусловлены электронными переходами с верхнего занятого уровня олефина на низший и второй низший свободные уровни иона тиопирилия [423].

Реакции солей тиопирилия с R-гидразинами представляют большой интерес [424]. В зависимости от условий реакции и значений радикала (H, CH_3, C_6H_5) в гидразинах имеет место расширение либо сужение гетероцикла с образованием соединений ряда диазепина — 1,2-(4H) CXXI а, б, в либо 1,2-(1H)-диазепинов CXXII а, в, пиразолинов CXXIII а, в, либо пиразолов CXXV а, б [424]

III: а) $R^1=C_6H_5$; ф) $R^1=C_6H_4$-Cl-п;
х) $R^1=C_6H_4N(CH_3)_2$-п;
CXXI—CXXIV: а) $R^1=H$; б) $R^1=C_6H_4Cl$-п;
в) $R^1=C_6H_4N(CH_3)_2$-п;
CXXV: а) $R=CH_3$, $R^1=C_6H_5$; б) $R=CH_3$, $R^1=C_6H_4N(CH_3)_2$-п; в) $R=R^1=C_6H_5$; г) $R=C_6H_5$, $R^1=C_6H_4Cl$-п

При гидрировании диазепина CXXI а возникает продукт, идентичный образцу, полученному из соответствующего 1,5-дикетона I а и гидразингидрата [427]:

$$\text{Ia} \xrightarrow{NH_2NH_2} \ldots \xleftarrow{H_2/Pd} \text{CXXIa}$$

1,2-(1H)-Диазепин CXXII а неустойчив и при синтезе необходимо строго соблюдать условия, так как процесс осложняется образованием пиразолинов CXXIII а, в. При действии фенилгидразина на соли тиопирилия в аналогичных условиях возникают только пиразолины CXXIV а, б. В бензольной суспензии соли тиопирилия III а, ф, х с фенилгидразином превращаются только в пиразолы CXXV в, г. Пиразолины CXXIII и CXXIV при нагревании легко превращаются в пиразолы CXXV а-г.

Как и в случае реакций солей пирилия с R-гидразинами [428], предполагается следующий механизм реакции [424]:

$$\text{III} \xrightarrow{H_2NNHR} \ldots \rightleftharpoons \ldots \rightleftharpoons \ldots \begin{cases} \xrightarrow[R=H,\ CH_3]{NH_2NHR} \text{CXXI, CXXII} \\ \xrightarrow[R=CH_3,\ C_6H_5]{NH_2NHR} \text{CXXIII, CXXIV} \end{cases}$$

Замещение гетероатома в солях тиопирилия возможно также в реакциях **с другими нуклеофильными реагентами.** При взаимодействии солей тиопирилия с илидоподобными соединениями — галогенидами, диметил- или метилфенилацилсульфония образуются бензоилпроизводные бензола [425]:

$$\xrightarrow{CH_3-\overset{R}{\overset{|}{S^{\oplus}}}-\overset{\ominus}{C}HCOPh}$$

R=CH₃, Ph; R¹, R²=H, Ph

При **действии азида натрия** соли тиопирилия превращаются в пиридины, причем характерной особенностью этих реакций является образование изомерных пиридинов.

Возможность образования указанных изомеров объясняется следующим механизмом реакции [425]:

Нуклеофильные реакции с тетрацианэтиленом (ТЦЕ) для солей тиопирилия, содержащих в положении С-2 или С-4 метильную группу, протекают с ее участием, причем в зависимости от растворителя продуктами реакции могут быть либо трицианопропелиденовые производные тиопиранов, либо соли с переносом заряда [426]:

Аналогичные реакции характерны и для метилзамещенных солей пирилия и флавилия [426].

РЕАКЦИИ СОЛЕЙ ТИОПИРИЛИЯ С МЕТИЛЕНАКТИВНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Соли тиопирилия, не содержащие заместителей в положениях С-2 и С-4, вступают в **нуклеофильные реакции с метиленактивными соединениями** — индандионом, барбитуровой и роданиновой кислотами, метилфенилпиразолоном [11], тиазолидонами [429] и другими в присутствии ацетата натрия в уксусной кислоте, а в случае тиазолидонов может протекать без катализатора в среде ДМФА:

Реакция с тиазолидонами осуществляется при кипячении реагентов в ацетонитриле или диметилформамиде [429]. В аналогичных условиях перхлорат 2, 6-дифенилтиопирилия вступает в реакцию с малоновой, глутаконовой и пиперилиденкарбоновой кислотами. Процесс сопровождается «двойным» дегидрированием и декарбоксилированием, в результате образуются перхлораты моно-, три- и пентаметиленцианина, соответственно [11]:

Перхлораты 2, 6-дифенилпирилия и тиопирилия взаимодействуют с 1, 3-дикетонами различного строения в присутствии основных катализаторов — CH_3ONa, $(C_2H_5)_3N$ и других [430, 431]:

X = O, S

R = $-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-$; ; $-(CH_2)_3-$; ; ;

По мнению авторов [430, 431], образование 2, 6-дифенилпирана XXV является результатом дегидрирующего действия соли пирилия XXVIII на соединение «А», возникающего при нуклеофильном присоединении 1, 3-дикетона к катиону пирилия, в связи с чем в указанных реакциях соль пирилия XXVIII берется в избытке. Аналогичные реакции солей тиопирилия проводят в уксусной кислоте в присутствии ацетата калия.

Как и следовало ожидать, более сложные циклические 1, 3-дикетоны [$R = (CH_2)_{4-9}$] менее активно вступают в реакции нуклеофильного присоединения с солями пирилия и тиопирилия. В этих случаях возникающие продукты присоединения «А» не дегидратируются за счет имеющегося в реакционной смеси избытка соли тиопирилия [430, 431]. Соответствующие соединения с сопряженными экзоциклическими связями возникают только при введении окислителей — $K_3[Fe(CN)_6]$ и других.

$(CH_2)_n$ ... ClO_4^- ... окисл ...

При взаимодействии перхлората 4-хлор-2, 6-дифенилпирилия с димедоном, дигидрорезорцином и 4-спиробициклогександионом реакция осуществляется за счет енольной формы 1, 3-дикетонов и в результате последующего раскрытия піранового цикла образуются замещенные 5-оксо-5, 6, 7, 8-тетрагидро-2Н-хромена:

XXVIII ... $=CH-C(O)-Ph$

$R^1 = R^2 = H, CH_3$, $R^1 + R^2 = (CH_2)_5$

Реакция протекает под влиянием пиридина или триэтиламина.

Перхлорат XXVIII с указанными 1, 3-дикетонами в аналогичных условиях образует соответствующие тиопиранили-

денцикландионы. Образование пиранилиденцикландионов наблюдается при взаимодействии 4-метоксизамещенных солей пирилия с шестичленными 1,3-дикетонами в присутствии триэтиламина [430, 431].

Следует заметить, что пиранилиденцикландионы в присутствии первичных аминов превращаются в замещенные 5-оксо-5, 6, 7, 8-гексагидро-N-R-хинолины и конденсированные 4-илиденовые производные дигидропиридина [430, 431]:

Аналогичные превращения наблюдаются для солей 4-хлор- и 4-ацетокси-2, 6-бис(метилтио)тиопирилия с указанными 1, 3-дикетонами в условиях основного катализа [430]:

При взаимодействии перхлората 4-метокситиопирилия с некоторыми метиленактивными соединениями в присутствии т-бутилата калия образуются фульвены [391]:

X=CN; У=CN, $COOC_2H_5$, $CONH_2$

Приведенные выше реакции солей тиопирилия с метиленактивными соединениями осуществляются по типу присоединения с сохранением серусодержащего гетероцикла. Долгое время считали, что соли тиопирилия в отличие от кислородных аналогов [176, 432] не способны обменивать атом серы на углерод в реакциях с метиленактивными соединениями типа нитрометана, ацетилацетона, малонового эфира [176]. Однако систематические исследования показали, что некоторые соли тиопирилия могут взаимодействовать с метиленактивными соединениями с образованием карбоциклических соединений [392, 433, 434]. Так, в случае реакции тетрафторбората 2, 4, 6-трифенилтиопирилия с нитрометаном при действии щелочи образуется 2, 4, 6-трифенил-1-нитробензол, а в присутствии кислоты возникает 1, 3, 5-трифенилбензол [433]. Образование замещенных трифенилбензолов наблюдается и при взаимодействии с соединениями, содержащими метиленактивные группы, под влиянием трет-бутилата калия в бутиловом спирте либо этилдиизопропиламина [433]:

Ph, Ph, Ph, S, +, BF_4^- + CH_2(X)(Y) ⟶ Ph, Ph, Ph, X

X=CN, У=CN, $CONH_2$, $COOC_2H_5$; X=$COCH_3$, У=$COOC_2H_5$; X=NO_2, Y=H; X=H, Y=NO_2

Аналогично протекает реакция динитрила малоновой кислоты с перхлоратом 2, 4, 6 три-(п-метоксифенил)-тиопирилия в присутствии этилдиизопропиламина [434]. В последнем случае в продуктах реакции обнаружен тиоционат-ион, образование которого позволило авторам представить механизм реакции в виде следующей схемы:

Ph, Ph, Ph, S, +, ClO_4^- —$CH_2(CN)_2$ / B$^\ominus$→ Ph, Ph, S, H, Ph, C, CN, CN ⟶ Ph, Ph, S, Ph, C(CN)$_2$ ⇌

⇌ Ph, Ph, Ph, S$^-$, CN, CN ⇌ Ph, Ph, Ph, S, CN, C=N$^-$ ⟶ $\bar{S}CN$ + Ph, Ph, Ph, CN

Атака нуклеофила в данном случае возможна в α-положение катиона, хотя π-электронные плотности (qr), рассчитанные методом МО Хюккеля свидетельствуют, что наибольший положительный заряд сосредоточен на атоме серы [433]. Индексы реакционной способности, такие как сверхделокали-

зуемость (sr) и энергия делокализации (zr) подтверждают, что нуклеофильная атака должна иметь место в α-положении катиона 2, 4, 6-трифенилтиопирилия [433] (табл. 13).

Таблица 13

Величина π-электронной плотности (qr), сверхлокализуемости (sr) и энергии локализации (zr) для катиона 2, 4, 6-трифенилтиопирилия [433]

Параметры	Сера	α	β	γ
qr	1,603	0,857	1,008	0,887
sr	1,493	1,893	1,021	1,809
zr (—β)	2,452	2,085	2,421	2,396

Перхлораты тиопирилия, содержащие в положении С-2 диалкиламиногруппу, взаимодействуют с метиленактивными соединениями в присутствии триэтиламина с сохранением гетероцикла [238]:

$X = Y = CN$

РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ СОЛЕЙ ТИОПИРИЛИЯ

Реакции конденсации солей тиопирилия, имеющих метильную группу в положении С-2 или С-4, с альдегидами, кетонами, тиопиронами, а также с незамещенным в положении С-2 или С-4 катионом тиопирилия протекает, подобно солям пирилия, под влиянием уксусного ангидрида с образованием соответствующих солей метинцианина [10, 11, 429]:

Конденсированные производные солей тиопирилия и их кислородные аналоги с ароматическими альдегидами образуют монометинцианины [435]:

$X=S, R^1+R^2=(CH_2)_4$, $n=1,2$;
$X=S$, $R^1=Ph$, $n=2$; $X=S$, $R=C_6H_4(OCH_3)_2-3,4$ $n=1,2$;
$Ar=C_6H_4N(CH_3)_2$, $C_6H_4OCH_3$-4, C_6H_4-OH-4, $C_6H_4(OCH_3)_2$-2,3;
$У=ClO_4$, Br, J.

Перхлорат 4-метил-2-фенил-5, 6-тетраметилен тиопирилия способен конденсироваться с двумя молями альдегида:

Реакции метилзамещенных солей тиопирилия, а также три- и тетраметилентиопирилия и их кислородных аналогов с ортомуравьиным эфиром позволяют получать полиметилентиопирилометинцианины [436, 437]:

$X=O, S, N(CH_3)$, $n=0,1$

$n=1,2$, $m=0, 1, 2$

Введение полиметиленовых групп приводит к углублению окраски, причем влияние этиленовых групп больше, чем триметиленовых. Наибольший эффект наблюдается длч производных пиридина. В отличие от незамещенных красители с полиметиленовыми «мостиками» имеют закрепленную ди—цис—конформацию полиметиленовой цепи [43];

$X=O$, S, $N-CH_3$; $n=2,3$.

В случае производных пиридина такая конформация не может быть плоской из-за пространственных препятствий, что приводит к большим батохромным эффектам.

Селенопирилокарбоцианиновые красители имеют наиболее длинноволновую область поглощения полиметиленовой цепочки:

ClO_4^- , λ_{max} (lgε): 960, 1084, (4,83; 5,25)

Представляют интерес продукты конденсации диметилформамида с солями тетраметилентиопирилия [436, 438]:

При наличии в положении С-4 метильной группы последняя также вступает в конденсацию с диметилформамидом. Аналогичные продукты возникают при конденсации перхлората 2-метил-4, 6-дифенил-тиопирилия и пирилия с диметилформамидом (439).

При действии оснований в ацетонитриле образующиеся продукты конденсации подвергаются дезалкиламинированию, давая соответствующие альдегиды.

Изучены спектральные характеристики тетрафенилзамещенных пирилоцианинов, их тиопирилиевых и пиридиниевых аналогов, полученных в результате ниже приведенных реакций [439]:

Аналогичные реакции конденсации характерны и для метилзамещенных солей хромилия и тиохромилия [440]:

Описанные выше реакции конденсации солей пирилия, тиопирилия и их конденсированных аналогов осуществляются за счет метильных и метиленовых групп в α и γ-положениях гетероцикла. В работе [441] показана способность метиленовой группы в β-положении вступать в реакции конденсации. Так, перхлораты 2, 4-дифенил-5Н-индено [2. 1-в] пирилия, 8Н-индено [1. 2-в]-бензо [1] хромилия и их сернистые аналоги конденсируются с 2, 6-дифенилпирано-4-оном, 4-формилметилен-4Н-флавеномом, п-диметиламинокоричным альдегидом, диметилформамидом и ортомуравьиным эфиром при нагревании в уксусном ангидриде [441]:

При действии концентрированных растворов гидрооксида аммония в пиридине получены соответствующие пиридиновые производные.

РЕАКЦИИ 4-R-ЗАМЕЩЕННЫХ СОЛЕЙ ТИОПИРИЛИЯ

Реакции конденсации 4-метокси-, 2-метилтиозамещенных солей пирилия и тиопирилия, а также их незамещенных аналогов с некоторыми нуклеофильными реагентами протекают с размыканием гетероцикла [418]:

Для солей, имеющих наряду с указанными заместителями арильные или метильные группы в положении С-2 или С-4, в реакциях с теми же реагентами наблюдается сохранение гетероцикла, что объясняется пространственным влиянием заместителей.

Соли бензтиопирилия и пирилия, не имеющие заместителей в α-положении гетероцикла, при действии СН-кислых реагентов в зависимости от условий претерпевают превращения различного характера [418]:

$X = S, Se, o\text{-}NO_2\text{-}C_6H_4\text{-}SO_3^-$

Нуклеофильновая атака может осуществляться по положению С-2 или С-4 гетероцикла. При атаке по С-2 имеет место размыкание гетероцикла, в случае нуклеофильной атаки по С-4 происходит отщепление CH_3OH и сохранение гетероцикла [418].

Соединение, образующееся при размыкании пирилиевого цикла, способно при нагревании (100°) обратимо превращаться и вступать в конденсацию по положению С-2. При наличии в положении С-4 метоксигруппы предполагается атака нуклеофила по С-2 и С-4 положениям. Раскрытие цикла наблюдается только в случае пирилиевого цикла, его изоэлектронные аналоги (серу- и селеносодержащие соли) более устойчивы. Причем устойчивость гетероцикла увеличивается и при наличии арильного заместителя в положении С-2.

Соли тиопирилия, содержащие в положениях С-2 или С-4 хлор, бром, алкокси- или тиоалкильную группу легко вступают в обменные реакции [221, 391, 442—444] со спиртами, фенолами, диметиламинами и другими нуклеофилами:

Z=O, $R^1=CH_3$, C_2H_5, C_2H_4OH, C_6H_5; R=H; C_6H_5; Z=S, $R^1=C_6H_5$, R=H; $Z=NR^2$, $R^1=C_6H_5$, $R^2=H$, CH_3, R=H; X= =Cl, ClO_4; У=ClO_4, $SbCl_6$

Указанные реакции протекают при нагревании в среде апротонных растворителей (нитрометан, ацетонитрил). Продукты реакции — хлориды 4-хлорзамещенного тиопирилия выделяют в виде более стабильных солей — перхлоратов или антимонатов. При взаимодействии хлоридов 4-хлор- и 2,6-дифенилтиопирилия с антроном в тех же условиях и последующей обработкой продукта реакции хлорной кислотой выделяется соль которая с триэтиламином превращается в «хинонметиден» [221]:

Аналогичные реакции характерны и для солей 4-хлорпирилия и хромилия [221]:

Реакции 4-хлорзамещенных катионов пирилия, тиопирилия и N-метилпиридиния с нуклеофильными реагентами позволили дать сравнительную оценку их ароматичности [445]. Так, обнаружено, что соли 4-хлортиопирилия и 4-хлор-N-метилпиридиния не взаимодействуют с фенолом, но при действии тиофенола имеет место нуклеофильное замещение хлора. Для солей 4-хлорпирилия продукты нуклеофильного замещения образуются и в реакциях с фенолом, а в реакциях с диметиламином происходит раскрытие гетероцикла. Полученные результаты позволяют расположить указанные катионы по активности в реакциях нуклеофильного замещения в следующий ряд: 4Cl-пирилия > 4Cl-тиопирилия > 4Cl-пиридиния.

4-Метокси- и 4-метилтиозамещенные соли тиопирилия могут подвергаться самоконденсации, образуя монометинцианины [444]:

XCH_3, CH_3, $CH=$, ClO_4^-, CH_3, CH_3, $X = O, S$

При действии на соли 2- или 4-метилтиозамещенного тиопирилия бензоилацетатом натрия в кипящем этаноле образуются 2- или 4-фенацилидентиопираны [443]:

SCH_3, Ph, Ph, J^- $\xrightarrow{PhCOCH_2COONa}$ CHCOPh, Ph, Ph

Соли 3-гидроксизамещенного тиопирилия, получаемые при циклизации хлорангидрида аллилтиогликолевой кислоты при действии хлористого алюминия, отличаются высокой активностью и при действии триэтиламина в ТГФ легко димеризуются [89, 446].

$\xrightarrow{AlCl_3}$ $\xrightarrow[CH_3CN]{Ph_3CClO_4}$ $HClO_4^-$ $\xrightarrow[ТГФ]{Et_3N}$

Аналогичные димеры возникают и на основе 2-бензотиопирилий-1-олата:

Пирилийолаты также подвергаются димеризации, однако выход продуктов значительно меньше, вследствие более низкой устойчивости пирилиевых бетаинов, легко подвергающихся изомеризации в 6-оксабицикло-[3, 1, 0]-гекс-3-ен-2-он:

ДИПИРАНИЛИДЕНОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ НА ОСНОВЕ СОЛЕЙ ТИОПИРИЛИЯ

В реакциях с триэтилфосфитом незамещенные в положении С-4 соли тиопирилия аналогично солям пирилия и хромилия [447] подвергаются перегруппировке Арбузова [448] с образованием тиопиранилиденфосфоновой кислоты, которая при кипячении с триэтилперхлоратом, превращается в перхлорат эфира тиопирилий фосфоновой кислоты:

При действии диэтилфосфоната натрия на перхлорат 2,6-дифенилтиопирилия в присутствии бутиллития при —78° образуется литий-диэтил(2,6-дифенил-4Н-тиопиран-4-ил)-фосфонат — весьма неустойчивое соединение, легко подвергающееся изомеризации в соответствующие 2Н-тиопиранилпроизводные [449]:

Аналогичная реакция осуществляется с перхлоратом 2,6-дифенилпирилия.

Литий фосфонаты 4Н-тиопиран-4-ила и 4Н-пиран-4-ила предложено использовать в качестве нуклеофильных реагентов при получении дитиопиранилиденов и их кислородных аналогов [449, 450]:

Соединения дипиранилиденового и дитиопиранилиденового ряда ранее были получены при нагревании 4H-пиран-4-тиона или 4,4-дихлортиопирана с медью [263], а также при действии цинка на соль пирилия в ацетонитриле [451]:

Симметричные дипиранилидены можно получать при нагревании в пиридине перхлората 2,6-дифенилпирилия с трифенилфосфином [452]:

Используя пиранил фосфониевые соли, можно получать аналоги дипиранилидена, содержащие различные гетероатомы в цикле [450]:

Дипиранилиденовые и дитиопиранилиденовые соединения представляют интерес в плане использования их в качестве проводящих систем, так называемых, «органометаллов». В связи с этим были разработаны способы получения 4,4'-

(этандиилиден)-бис-4Н-пиранов и родственных систем [453, 454].

Соединения указанного типа образуются при нагревании в пиридине солей 4-метил-2,6-диарилтиопирилия и пирилия [453]:

$X = O, S$

Реакция литийфосфанатов 4Н-тиопиранилов и их кислородных аналогов с гетероциклическими альдегидами позволяет получать указанные соединения различного строения [454]:

$R^1 = R^2 = Ph$, $R^3 = R^4 = H$; $R^1 + R^3$-нафто-, бензо-, $R^2 + R^4$-нафто-, бензо; X, Y = O, S

Аналогично могут быть получены и ниже приведенные соединения:

Однако их выходы не всегда достаточно высокие.

Соль незамещенного тиопирилия с циклопентадиеном в условиях основного катализа образует продукт циклоприсоединения, выступая в качестве диена [391].

РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ И ФОТООКИСЛЕНИЯ

Реакции окисления солей тиопирилия и их конденсированных аналогов в зависимости от структуры могут протекать с образованием пяти- или шестичленных гетероциклов. Так, при окислении иодида тиопирилия двуокисью марганца в хлороформе наблюдается образование 2-формилтиофена [25, 27]:

Аналогичное превращение с двуокисью марганца наблюдается в случае перхлората 2,6-дифенилтиохромилия [414]:

В тех же условиях перхлораты замещенного в ароматическом цикле тиохромилия образуют тиокумарины (75—93%) и тиохромоны, а перхлорат тиоксантилия — тиоксантон [232, 414]:

При окислении перхлората 3-ацетил-6-п-метоксифенилтиопирилия двуокисью марганца или при действии серы в пиридине образуется 2Н-тиопиран-2-он и 2Н-тиопиран-2-тион, соответственно [43]:

При фотоокислении перхлората 2,4,6-трифенилтиопирилия в метаноле в качестве продуктов выделены бензиловый спирт, анизол и бензальдегид [455], образование которых рассматривается как результат вторичных превращений перекиси, возникающей при взаимодействии катиона в возбужденном триплетном состоянии с кислородом в основном валентном состоянии:

Это свидетельствует о значительном вкладе карбениево-ионных структур в основное состояние катиона тиопирилия.

РЕАКЦИИ СОЛЕЙ ТИОПИРИЛИЯ С ЛИТИЙОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ. ТИАБЕНЗОЛЫ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Соли тиопирилия и их конденсированные аналоги, как указывалось выше, в результате нуклеофильной атаки реактивов Гриньяра по С-2, С-4 и С-6 положениям гетероцикла образуют соединения с 2Н-, 4Н- или 6Н-тиопирановой структурой.

Реакции с литийорганическими соединениями носят иной характер В этом случае нуклеофильная атака реагента осуществляется по сере, в результате образуются 1-алкил- или 1-арилтиабензолы, представляющие собой новый класс соединений.

Первый пример нуклеофильного присоединения арила по сере в катионе тиопирилия был обнаружен В. Сальдом, С. Прайсом и соавт. [70, 71, 210] при изучении реакции перхлората 2,4,6-трифенилтиопирилия с фениллитием. Продукт реакции был описан как 1,2,4,6-тетрафенилтиабензол CXXVI а:

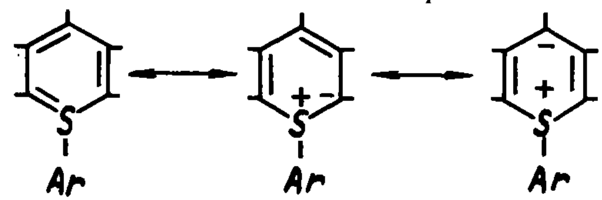
Структура тиабензола CXXVI а была установлена авторами на основании поглощения в видимой области, элементного анализа и химических превращений. Так, при термической обработке 1,2,4,6-тетрафенилтиабензол CXXVI а подвергается перегруппировке с образованием 2,4,4,6-тетрафенил-4Н-тиопирана. При действии кислорода воздуха возникает перекись, которая с хлористым водородом превращается в бетаин и дифенилмеркаптан. Образование последнего служит обоснованием действия фенилития по атому серы.

С. Прайс и соавт. [79, 212, 213] получили ряд аналогичных тиабензольных систем при взаимодействии алкил-(арил-)лития с солями тиопирилия, бензотиопирилия, тиоксантилия и изучили их свойства.

Характерным для полученных 1-арил-(алкил-)тиабензолов CXXVI, 1-арил-(алкил-)тианафталинов CXXVII, 1-арил-(алкил-)тиаантраценов CXXIX явилось их аморфное состояние и растянутые температуры плавления, что нельзя было ожидать для несложных мономерных структур — тиабензолов.

Было установлено, что устойчивость тиабензолов зависит от характера заместителей. 1-Алкил-1-тиабензолы крайне неустойчивы и их присутствие обнаруживается по характерной окраске реакционной смеси. 1-Арил-1-тиабензолы являются сравнительно устойчивыми соединениями, некоторые из них, в частности, тиабензолы, имеющие электронодонорные заместители — 1-(п-диметиламинофенил)-, 1-(п-метоксифенил)-замещенные тиабензолы [467, 468] были выделены в кристаллическом состоянии. Влияние электроноакцепторных заместителей зависит от их положения. Пентафторфенильный заместитель, присоединенный к атому углерода в гетероцикле, проявляет стабилизирующее действие, в то же время электроноакцепторная группа п-CF_3-C_6H_4, присоединенная к атому серы, уменьшает устойчивость тиабензолов.

Для объяснения полученных фактов С. Прайс и соавт. [212, 213] предложили несколько схем связывания в этих необычных структурах. Для тиабензольных структур, имеющих четырехвалентную серу, сопряженную с 6π-электронной системой возможен либо «илидный», либо ароматический тип связи:



Снижение устойчивости замещенных 1-арил-1-тиабензолов С. Прайс и соавт. объясняют стерическими факторами, обусловливающими степень компланарности системы. Наличие заместителей в ортоположении к атому серы по их представлениям приводит к некоторой деформации связи S-Ar, что нарушает сопряжение арила с тиабензольным циклом и снижает устойчивость системы.

По данным Прайса, 1-фенил-1-тиабензол CXXVI б, 1-фенил-1-тианафталин CXXVII а, 2-фенил-2-тианафталин CXXVIII а, 10-фенил-10-тиаантрацен CXXIX а устойчивы к нагреванию, облучению, действию кислорода и кипячению в уксусной кислоте. На этом основании авторы применили к подобным соединениям термин «стабильные» ароматические тиабензольные циклические системы.

Для того, чтобы согласовать полученные экспериментальные данные по устойчивости «стабильных» тиабензолов с собственным изображением их как подлинных тиабензолов С. Прайс и соавт. вынуждены были выдвинуть ряд гипотез [79, 212, 213]. Например, тот факт, что, так называемые, «стабильные» тиабензолы CXXVI б, CXXVII а, CXXVIII а, CXXIX а были значительно устойчивее, чем тетрафенилтиабензол CXXVI а, объяснялся авторами отсутствием стерических эффектов.

Из двух вероятных состояний — копланарной и пирамидальной (илидное состояние) — преимущественной в этом случае авторы считают первую, обуславливающую существование единой сопряженной системы, включающей арил, связанный с серой. Наличие заместителей в α-положении по их представлениям, нарушает копланарность системы, снижая ее устойчивость [469].

„A"   „Б"

Аморфная природа «стабильных» тиабензолов объяснялась авторами быстрым превращением конформеров «А» и «Б», затрудняющим кристаллизацию.

Масс-спектральные исследования показали, что аморфные «стабильные тиабензолы имеют значительно большую молекулярную массу, чем можно было ожидать. Для объяснения более высоких значений м/е в масс-спектрах «стабильных» тиабензолов по сравнению с мономерными соединениями С. Прайс и соавторы предположили возможные ион-молекулярные реакции в масс-спектрометре [469].

Хортман и соавт. [270, 431, 472] осуществили синтез 1-метил-3,5-дифенил тиабензола CXXVI в путем депротонирования соответствующей сульфониевой соли:

основание / кислота   CXXVIв

а также на основе соответствующего 1-метил-3,5-диметил-1-тиабензол-1-оксида, синтезированного специально разработанным способом [431]:

$PhC{\equiv}C-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Ph + CH_2=\overset{O}{S}(CH_3)_2$ $\xrightarrow{ДМSO}$ CXXVIв

Структура полученного таким образом тиабензола CXXVI в была предопределена. На основании ЯМР-спектров тиабензола CXXVI в, в котором сигналы α-протонов наблюдались в более сильном поле (δ4,03 м. д.), чем для 1-фенил-1-тиабензолов CXXVI б (δ7,2 м. д.) по данным [212], авторы делают вывод об илидоподобной структуре соединения CXXVI в и высказали сомнение относительно структуры вещества, полученного С. Прайсом [212].

Указанные спектральные различия С. Прайс и соавт. [469] попытались объяснить возможным различием в природе S-алкил-тиабензолов по сравнению с S-арил-тиабензолами. Идея об илидоподобной структуре для тиабензолов была поддержана К. Мисловым и соавт. [470]. М. Хори и соавт. [472, 473, 474] сообщили о синтезе «стабильных» 10-тиаантраценах, полученных в результате реакции перхлората 9R-тиоксантилия с фениллитием:

Для перхлората незамещенного тиоксантилия наряду с 10-фенил-10-тиаантраценом наблюдается образование дитиоксантила [79], на основании чего авторы предположили, что в этих реакциях имеет место радикальный механизм наряду с ионным.

В то же время исследование депротонирования 10-алкил- и 10-арилтиоксантелиденборфторатов показало, что вместо ожидаемых 10-алкил- и 10-арилтиаантраценов образуются соответствующие 9-алкил- и 9-арилтиоксантены [414, 478]:

Было найдено также [476], что радикал 9-фенилтиоксантилия, синтезированный в результате одноэлектронного восстановления соответствующей соли 9-фенилтиоксантилия, устойчив в ТГФ под азотом, но легко превращается в 9-фенилтиоксантен за счет отрыва водорода из растворителя и окисляется в присутствии воздуха или иода с образованием перекиси 9-фенилтиоксантила или трийодида 9-фенилтиоксантилия, соответственно. В то же время радикал 9-фенилтиоксантилия реагирует с металлорганическими соединениями (реактивами Гриньяра, фениллитием) только в присутствии бромида кобальта, который вызывает радикальную реакцию:

На основании выше приведенных результатов исследований авторы предложили следующий механизм для реакций солей тиоксантилия с металлорганическими реагентами:

Реакция между солью и металлорганическим реагентом RM дает радикальную пару, которая в случае $PhMgBr$ далее превращается в основном по пути «Б», в то время как с CH_3MgBr частично реализуется путь «А». С другой стороны, превращение радикальной пары с *PhLi* в основном происходит по пути «А» и лишь частично по пути «Б».

Расчет величины электронной плотности (ρ) активных центров С—9 и С—10 для соединений *«а»* и *«б»* показал, что она составляет 0,4680 и 0,0818, соответственно. Остается неясным вопрос, почему *PhLi* реагирует только по положительно заряженному атому серы, образуя тиаантраценовые производные.

К. Мислов с соавт. [470] воспроизвели синтез тиабензолов CXXVI б, CXXIX а и показали, что элементный анализ этих веществ не соответствует рассчитанному, молекулярный вес в 3—6 раз выше ожидаемого для мономерного образца. То есть аморфные осадки, которые охарактеризованы С. Прайсом [79, 212] как «стабильные» тиабензолы CXXVI б, CXXVII а, CXXVIII а, CXXIX а и устойчивые коричневые вещества, принятые за 10-тиаантрацены [79, 270, 473, 475], оказались в действительности за некоторым исключением олигомерами неопределенной структуры и состава [470]. И те свойства, с помощью которых были охарактеризованы аморфные окрашенные «стабильные» тиабензолы, на самом деле отражали свойства олигомеров.

В действительности, все известные 10R-тиаантрацены являются исключительно неустойчивыми соединениями, которые легко подвергаются перегруппировке до тиоксантенов [477] и могут быть зарегистрированы только как переходные реакционные интермедиаты.

Для того, чтобы объяснить образование олигомеров К. Мислов и соавт. изучили отношение незамещенных солей тиопирилия и их конденсированных аналогов и п-толиллитию.

К. Мислов и соавт. [470] показали, что реакции солей тиопирилия с п-толиллитием носит сложный характер, о чем свидетельствует образование продуктов не только нуклеофильной атаки реагента по сере или по С-2 и С-4-положениям гетероцикла, а также продуктов депротонирования, в частности:

Образование олигомерных продуктов является, по мнению авторов [470], результатом дальнейших превращений возникающих илидов, продуктов депротонирования и разложения 1-арилтиабензолов [470].

Количественный выход толуола и толилсульфида в реакциях незамещенных солей тиопирилия с п-толиллитием свидетельствует о том, что преимущественно реализуется путь «а», «в»—«в^1» и «в»—«в^2». Незначительные выходы тиопиранов подтверждают возможность реакции по пути «в^3» и «с». Первоначально возникающие тиабензолы в этих случаях легко подвергаются деструкции, вследствие чего не могут быть выделены. В случае реакции полизамещенных солей тиопирилия с ArLi образующиеся тиабензолы более устойчивы и могут быть выделены, как это имеет место в случае тетрафенилзамещенного тиабензола CXXVI а, хотя и эти синтезы иногда сопровождаются побочными реакциями — реакциями образования тиопиранов, являющиеся результатом атаки ArLi по атому углерода (путь «с»). И это вполне понятно, потому что, во-первых, протонный отрыв путем «а» или «в» является менее вероятным для полизамещенных систем, чем для незамещенных. И во-вторых, в полизамещенных системах важную роль может играть стерический эффект, который препятствует вторичному присоединению *Ar*-L*i*-реагента к образующемуся тиабензолу.

Для исследований термической устойчивости тиабензолов К Мислов и соавт. [470] осуществили синтез некоторых 1,2-

дизамещенных-2-тианафталинов CXXVIII путем депротонирования соответствующих солей сульфония с помощью оснований по методу Прайса [213]:

б) R=P*h*, в) R=o-*i*-Pr—C_6H_4, г) R=C_6F_5, д) R=H

Образующиеся тиабензолы CXXVIII б-д были зафиксированы по смещению сигнала α-протона в сильное поле, как это отмечалось для α-протонов в 1-метил-3,5-дифенилтиабензоле CXXVI в [270]. По-видимому, эта особенность является основной характеристикой α-протонов в тиабензолах [471].

Тиабензол CXXVIII д не фиксировался даже при —65°, в то же время тиабензол CXXVIII г устойчив при повышении температуры до 40°. Оказалось, что устойчивость тиабензолов убывает в ряду R=H > R=Ph > R=C_6F_5. Но термическая устойчивость тиабензолов, видимо, зависит от делокализации заряда, как это ранее было высказано С. Прайсом [469].

На основании определения периода полураспада тиабензолов CXXVI а,г, CXXVIII б,е,ж сделан вывод о том, что 1) S-Ph-замещение стабилизирует тиабензолы по сравнению с S-CH_3 [470], что уже отмечалось ранее С. Прайсом [216]; 2) электроноакцепторные группы (C_6F_5) увеличивают стабильность тиабензолов [470]; 3) устойчивость тиабензолов увеличивается в полярных растворителях [270] (этот эффект отмечен А. Хортманом [270]).

Все экспериментальные наблюдения хорошо объясняются, если тиабензолы представить как сульфоний-илиды, в частности, заместители, которые могут стабилизировать положительный заряд на сере или отрицательный заряд на соседнем углероде (или углероде, сопряженном с ним), будут приводить к стабилизации тиабензолов.

Так, скорость перегруппировки тиаантраценов значительно выше в менее полярном растворителе [480], что согласуется с илидным характером тиабензолов, так как более поляр-

ный растворитель стабилизирует систему с разделенными зарядами. Наличие заместителей, повышающих стабильность исходного состояния тиабензола, вызывает увеличение энергии активации и тем самым уменьшение скорости перегруппировки.

Влияние заместителей на активность является дополнительным подтверждением природы сульфониевых илидов для тиаантраценов. Орто- и/или пара-метоксифенил- и пара-хлорфенильные заместители в положении С-10 проявляют стабилизирующий эффект по сравнению с 10-фенил-10-тиаантраценом. Стабилизация сульфониевого илида должна была бы осуществляться путем делокализации (или индуктивной стабилизации) положительного заряда на сере и отрицательного заряда на углероде.

Исследования показали, что стабилизирующий эффект вызван делокализацией положительного заряда посредством подачи π-электронной плотности.

Реакции депротонирования солей тиоксантилия с более электроноакцепторным оксифенильным заместителем проходит с образованием прототропного равновесия между «кето» А и «енольной» Б-формой

а) R=H, б) $R=CH_3$

Депротонирование 10-(п-оксифенил)-тиоксантилия двумя эквивалентами основания дает анион тиаантрацена, устойчивость которого вызвана сильной делокализацией положительного заряда на сере, то есть значительным вкладом канонической структуры «с» или незначительного вклада структуры «а»:

Таким образом, устойчивость п-окси-фенил-замещенного тиаантрацена объясняется его не «тиаантраценовой» структурой.

Многие тиабензолы подвергаются термической перегруппировке, вовлекающей переход Ar или Alk-групп от серы к углероду. Это является основным химическим свойством тиабензолов и может быть формально записано как 4^x-электронные [1, 2] или 6-ти-электронные [1, 4]-сигматропные сдвиги — процессы, которые характерны целому ряду карб-анионных структур, включая ациклические сульфоний-илиды (перегруппировка Стивенса) [481].

С. Прайс [70, 71, 210, 469] установил миграцию S-Ar заместителей в тиабензолах CXXVI а, CXXVIII с с образованием соответствующих тиопиранов:

В последствии [470, 479] подобные перегруппировки были подтверждены с помощью ЯМР. Авторы проводят аналогию между термической перегруппировкой тиабензолов и ациклическими сульфоний-илидами, и делают вывод о том, что этот факт является экспериментальным выражением присущего тиабензолам характера сульфоний илидов.

Для подтверждения илидоподобной структуры тиабензолов необходимо было провести исследования по определению барьера пирамидальной инверсии тиабензолов. К Мислов и соавт. [482, 483] разработали специальную схему для обеспечения количественных оценок барьера пирамидальной инверсии для систем с гетероатомами.

Предварительные полуэмпирические расчеты методом МО [CNДО(2)] показали, что барьер инверсии для S-метилтиабензола [483] и для S-фенилтиабензола [484] приблизительно одинаков и составляет 35—45 ккал/моль.

Этот вывод противоречит мнению С. Прайса и соавт. [79, 212, 213, 216] о том, что 1-фенилтиабензол CXXVI б и другие подобные тиабензолы, не имеющие пространственных затруднений, планарны и будут иметь низкий барьер изгиба связи S-Ph [79, 212, 213, 216].

В работах [485, 486, 487] была установлена пирамидальная структура для сернистого центра в ациклических сульфоний илидах. Пирамидально-инверсионный барьер для этилметилсульфоний фенацилида, как было найдено [483], равен 23,3 ккал/моль. Барьер пирамидальной инверсии для стабильного тиабензола CXXVIII а определен равным 23,7 ккал/моль [470] и 19 ккал/моль для замещенного тиаантрацена [479]. Это согласуется с данными для пирамидальной инверсии ациклических сульфоний илидов [486, 487] и подтверждает точку зрения относительно илидоподобной структуры тиабензолов.

Такое описание тиабензолов противоречит модели, предложенной С. Прайсом [79, 212, 213, 216, 469], в которой полагали, что тиабензолы наиболее устойчивы в планарной конформации, «стабильность», цвет и аморфный характер которых наилучшим образом объяснены чрезвычайно низким барьером изгиба связи S—Ph [212], который для 2-фенил-2-тианафталина CXXVIII а считался равным ~5 ккал/моль.

Пирамидально-инверсионный процесс представляет чувствительный тест на природу связывания для некоторых циклических сопряженных систем [482, 483, 488, 489]. В переходном состоянии π-орбиталь у инвертирующего центра, содержащая электронную пару, становится параллельной смежной системе *p*-орбиталей, что приводит к сильному взаимодействию между двумя электронными системами. Такие сопряженные взаимодействия в какой-то степени снижаются в пирамидальной конфигурации. Разность энергетического состояния молекулы, которая наблюдается в результате изменения геометрии между пирамидально-основным и плоскостно-переходным состояниями может восприниматься как критерий силы этих сопряженных взаимодействий. Нужно отметить, что если бы сопряжение играло важную роль в связывании тиабензолов, то пирамидальное шести-электронное состояние было бы

более стабильным, а планарное антиароматическое, восьми-электронное переходное состояние — дестабилизированным относительно несопряженной структуры (то есть модель ациклического сульфоний илида) [482]. Эти выводы наводят на мысль о важности *d*-орбитального участия в связывании тиабензолов и вовсе не исключают планарность системы, предложенную С. Прайсом [469].

Расчеты по методу SCFMO-NKAO тиабензола и родственного ему гетероциклического соединения — тиациклобутадиена показали [490], что наиболее устойчива конформация, когда атом серы не только пирамидален, но и не лежит в плоскости атомов углерода. Снижение энергии за счет выхода атомов серы из плоскости атомов углерода очень мало, всего около 1 ккал/моль. Барьер инверсии при атоме серы довольно велик: 56 ккал/моль (если считать, что переходное состояние инверсии — планарная конформация с $\gamma=0$) и 62 ккал/моль (если считать переходную конформацию с $\gamma=10$).

Анализ взаимодействия МО позволяет сделать главный вывод относительно того, что взаимодействие $\rangle\overset{+}{S}—H$ и аллильного фрагмента делают более предпочтительной пирамидальную конфигурацию при сере. «Пирамидальность» при сере является существенным свойством фрагмента $\rangle\overset{+}{S}—H$, возникающим из-за стабилизирующего взаимодействия между свободной парой электронов серы и вакантными разрыхляющими МО охватывающими лиганды серы. Таким образом, два важных электронных эффекта — предрасположение трехкоординированной серы принимать пирамидальную геометрию, и π-взаимодействие — согласованно работают на усиление пирамидальной геометрии. Эффект π-взаимодействия в тиабензоле более выражен, чем в тиациклобутадиене.

Таким образом, физические и химические свойства тиабензолов, такие как сдвиги в сильное поле α-протонов, термические перегруппировки, подобные перегруппировкам Стивенса для сульфониевых илидов, пирамидальность сульфидного центра в молекулах тиабензолов и барьер пирамидальной инверсии в 23 ккал/моль дают основание сделать вывод о том, что тиабензолы — это циклические сульфоний илиды [70, 71, 210, 270].

АНИОНООБМЕННЫЕ РЕАКЦИИ СОЛЕЙ ТИОПИРИЛИЯ И ПУТИ ИХ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Анионообменные реакции солей тиопирилия позволяют получать соли с различными анионами, что представляет интерес в связи с изучением природы аниона на направление нуклеофильных реакций [213, 216], их устойчивость [221, 442] и в связи с практическим применением [238, 462—465].

Обычно соли тиопирилия получают в виде перхлоратов, которые при действии кислот или солей (HBF_4, $FeCl_3$, KJ и др.) способны обменивать ClO_4 на другие анионы. В обменные реакции с хлорной и другими кислотами могут вступать фосфаты, тио- и дитиофосфаты тиопирилия, получаемые при действии полисульфидов фосфора на 1,5-дикетоны [83, 120].

$X = H_3PO_4$, H_3PO_3S, $H_3PO_2S_2$; Z = Cl, J, ClO_4, $FeCe_4$; $R^1 = R^5 = Ph$, $R^2 = R^4 = H$, CH_3, $R^3 = H$, Ph, $C_6H_4—OCH_3—п$

В некоторых случаях обменные реакции позволяют получать соли со смешанными анионами [466]:

X = J, J_3, BF_4; $Z = BrJ_2$, ClJ_2, JBr_2, $ClBr_2$, CN·AgCN, NO_3 $AZ = Br_2$, J_2, KCl, KJ, KBr, KNO_3, AgCN

Соли тиопирилия могут найти применение согласно патентным данным, в качестве красителей полимеров, фотосенсибилизаторов в фотографии [238, 461—465]. Их применение в качестве оптических фотосенсибилизаторов прямых позитивных фотоэмульсий основана на способности увеличивать зону сенсибилизации до 720 нм, улучшать резкость, прозрачность и контрастность изображения. Фотосесибилизирующие свойства проявляют соли:

$R = R^1 = R^2$-алкил—C_1—C_4, X = Cl, Br, BF_4, ClO_4 [461].

$R^1 = R^2 = Ph$, $R = C_6H_4NH_2$, $X = BF_4$, ClO_4 [464].

$R = R^1 = R^2 = H$, алкил, арил, $X = PF_6$, AsF_6, SbF_6 [463].

R^1, $R^2 = Ph$, алкил, нафтил, аминофенил, $X = OSO_3H$, JO_3, BF_4

ЛИТЕРАТУРА

1. *Meyer V.*— Ber., 1866, Bd. 19, S. 628.
2. *Krekeler K.*— Ber., 1866, Bd. 19, S. 3266.
3. *Неницеску К. Д.* Органическая химия. М., 1963, т. 2, с. 684.
4. *Dilthey W.*—*I.* Prakt. Chem., 1916, Bd. 94, S. 53, 66.
5. *Dilthey W.*— J. Prakt. Chem., 1917, Bd. 95, S. 107.
6. *Decker H.*— Ber., 1905, Bd. 38, S. 2493.
7. *Schneider W.*, Ross A.— Ber., 1922, Bd. 55, S. 2775.
8. *Farrow M. D., Kon G. A. R.*— J. Chem. Soc., 1926, Vol. 128, p. 2128
9. *Tiemann F., Kees A.*— Ber., 1885, Bd. 18, S. 1958
10. *Wizinger R., Ulrich P.*— Helv. chim. acta., 1956, Bd. 39, № 1—2, p. 207, 217
11. *Wizinger R., Angliker H-J.* Helv. Chim. acta, 1966, Bd. 49, № 7, p. 2046.
12. *Толмачев А. И., Кудинова М. А., Деревянко Н. А.*—ХГС, 1974, № 1, с. 53.
13. *Толмачев А. И., Кудинова М. А.*— ХГС, 1974, № 1, с. 49.
14. *Толмачев А. И., Шульженко Л. М.*— ХГС, 1980, № 6, с. 777
15. *Толмачев А. И., Шульженко Л. М.*— ХГС, 1980, № 2, с. 193
16. *Tilak B. D., Pause G. T.*— Indian J. chem., 1969, Vol. 7, № 4, p. 311, 315.
17. *Харченко В. Г., Чалая С. Н., Норицина М. В., Куликова Л. К.*— ХФЖ, 1976, № 1, с. 80.
18. *Харченко В. Г., Кожевникова Н. И., Куликова Л. К., Воронина Н. В.*— ХФЖ, 1981, № 11, с. 38.
19. *Куликова Л. К., Харченко В. Г., Кривенько А. П., Федотова О. В., Кравцова Г. К.*— ХФЖ, 1982, № 5, с. 33.
20. *Strating J., Keiyer J., Molenaar E., Brandsma Z.*— Angew. Chem., 1962, Bd. 74, S. 465.
21. *Strating J., Molenaar E.*—Org. Prep. Procedures, 1969, Bd. 1, S. 21
22. *Degani J., Fochi R., Vincenzi C.*— Tetrah. Lett., 1963, № 18, p. 1667
23. *Degani J., Fochi R., Vincenzi C.*— Gazz. Chim. ital., 1964, vol. 94, p. 203, 451.
24. *Degani J., Vincenzi C.*— Boll. sci. fac. chim. ind. Bologna, 1965, vol. 23, p. 245.
25. *Degani J., Fochi R.*— Gazz. chim. ital., 1967, Vol. 97, p. 397.
26. *Degani J., Vincenzi C.*— Boll. sci. fac. chim. ind. Bologna, 1967, vol. 25, p. 51.
27. *Degani J., Fochi R., Vincenzi C.*— Boll, sci. fac. chim. ind. Bologna, 1965, vol. 23, p. 241.
28. *Chechak A. J., Robenson Ch. D.*, пат. США 3125571, 1964; С. А. 1964, 61, 5702.
29. *Chechak A. J., Robinson Ch. D.*, пат. США 3184516, 1965; Рж Хим., 1967, 2Н437П.
30. *Brandsma Z., Schuiyl P. J. W.*— Res. trav. chim., 1969, vol. 88, p. 307.

31. *Schuiyl P. J. W., Bos H. J. T., Brandsma L.*— Rec., trav. chim., 1969, vol. 88, p. 597.
32. *Schuiyl-Laros D., Schuiyl P. J. W., Brandsma. L.*— Rec. trav. chim., 1972, vol. 91, p. 785.
33. *Brandsma L., Bos H. J. T.*— Rec. trav. chim., 1969, vol. 88, p. 732.
34. *Brandsma L., Schuiyl-Laros D.*— Rec. trav. chim., 1970, vol. 89, p. 110
35. *Brandsma L., Schuiyl P. J. W., Schuiyl-Laros D., Meijr H. E.*— Int. j. sulfur. chem. B. (Quart Rept), 1971, vol. 6, № 1, p. 85.
36. *Kalisch R., Smith A. E., Smithy E. J.*— Tetrah. Lett., 1971, N 24, p. 2241.
37. *Meslin J. C., Quiniou H.*— Bull. Soc. chim. France, 1972, N 6, p. 2517.
38. *Meslin J—g, N'quessan J. T., Quiniou H.*— Tetrahedron, 1975, vol. 31, № 23, p. 2679.
39. *Pradere J.—P., N'quessan J. T., Quiniou H.*— Tetrahedron, 1975, vol. 31, N 24, p. 3059.
40. *Meslin J. S., Pradere J—P., Quiniou H.*— Bull. Soc. chim. France, 1976, № 5, p. 1195
41. *Glesse F., Pradere J.—P., Quiniou H.*— Bull. Soc. chim. France, 1973, N 3, p. 586.
42. *Pradere J.—P., Quiniou H., Rabiller C., Martin G. J.*— Bill. Soc. chim. France, 1976, N 5—6, part. 2, p. 991.
43. *Pradere J.—P., Quiniou H.*— Annali chim. (Ital), 1973, vol. 63, N 7—8, p. 563.
44. *Pradere J.— P., Hadju Koirik C.*— *C. R., Ser. C.*, 1978, vol. 286, N 2, p. 553.
45. *Pradere J.—P., Quiniou H.*— *C. R., Ser. C.*, 1972, vol. 275, p. 677
46. *Pradere J.—P., Quiniou H.*— Orq. mass spectrom., 1976, vol. 11, N 4, p. 364.
47. *Weissenfels M., Pulst M.*— Tetrahedron, 1972, vol. 28 N 20, p. 5197
48. *Weissenfels M., Pulst M.*— Tetrahedron Lett., 1968, N 26, p. 3045.
49. *Liebscher J., Hartmann H.*— J. prait. Chem., 1976, Bd. 318, S. 705
50. *Cremer C. E., Subbaratnam A. V.*— Chem. comm., 1967, p. 33.
51. *Latif K. A., Razzag M. A., Adhikari B. K., Eunus M. M.*— *J.* Indian chem. soc., 1959, vol. 36, p. 209
52. *Tilak B. D., Desai H. S., Deshpande C. V., Jain S. K., Vaidya V. M.*— Tetrahedron, 1966, vol. 22, N 1, p. 7.
53. *Lûttringhaus A., Engelhard N., Koeb A.*— Ann., 1962, Bd. 654, S. 189
54. *Luttringhaus A., Engelhard N.*— Ber., 1960, Bd. 93, S. 1525.
55. *Parham W. E., Koncos R.*— J. Am. Chem. Soc., 1961, vol. 83, p. 4034.
56. *Lutringhaus A., Engelhard N.*— Naturwiss., 1957, Bd. 44, S. 584.
57. *Hashimoto T., Kanai K., Kitano H., Fukui K.*— J. Chem. Soc. Japan, 1965, vol. 86, p. 438.
58. *Degani J., Fochi R., Spunta G.— Boll, sci. fac. chim. ind Bologna*, 1966, *t.* 24, *p.* 75.
59. *Degani J., Fochi R., Vincenzi C.*— Boll. sci. fac. chim. ind Bologna, 1965, t. 23, p. 23.
60. *Katekar G. F., Thomson R. M.*— Austral. J. Chem., 1972, vol. 25, p. 647
61. *Braun J., Weissbach K.*— Ber., 1929, Bd. 62, S. 2416
62. *Pulman D. A., Whiting D. A.*— Chem. comm., 1971, N 15, p. 831
63. *Tilak B. D., Vaidya V. M.*— Tetrahedron Lett., 1963, N 8, p. 487
64. *Krollpfeiffer F., Schultze H.*— Ber., 1923, Bd. 56, S. 1819
65. *Tilak B. D., Mitra R. B., Deshpande C. V.*— Tetrahedron Lett., 1965, N 40, p. 3569.
66. *Devdhar R. S., Gogte V. N., Tilak B. D.*— Tetrahedron Lett., 1974, N 5, p. 3911
67. *Krollpfeiffer F., Schultze H., Schlumboh E., Sommermeyer E.*— Ber., 1925, Bd. 58, S. 1654
68. *Vaidya V. M.*— Bammbay Technologist, 1965, vol. 15, p. 25
69. *Collins D. I., Hobbs J.*— Austral. J. Chem., 1974, vol. 27, p. 1545
70. *Suld B. G., Price Ch. C.*— J. Am. Chem. Soc., 1961, vol. 83, p. 1770
71. *Suld B. G., Price Ch. C.*— J. Am. Chem. Soc., 1962, vol. 84, p. 2090

72. *Харченко В. Г., Клименко С. К., Бережная М. Н.*— ХГС, 1974, № 4, с. 489.
73. *Клименко С. К., Бережная М. Н., Столбова Т. В., Евтушенко И. Я., Харченко В. Г.*— ЖОрХ, 1975, т. 11, с. 2173.
74. *Degani J., Fochi R., Spunta G.*— Ann. chim (Rome), 1971, t. 61, N12, p. 793.
75. *Tilak B. D., Mitra R. B., Muljiani Z.*— Tetrahedron, 1969, vol. 25, p. 1939.
76. *Харченко В. Г., Ярцева Н. М., Рассудова А. А.*— ЖОрХ, 1970, т. 6, с. 1513.
77. *Харченко В. Г., Ярцева Н. М., Кожевникова Н. И.*— ЖОрХ, 1971, т. 7, с. 1551.
78. *Харченко В. Г., Ярцева Н. М., Кожевникова Н. И.*— ЖОрХ, 1973, т. 9, с. 189.
79. *Price C. C., Hori M., Parasaran T., Polk M.*— J. Am. Chem. Soc., 1963, vol. 85, p. 2278
80. *Dimroth K., Wolf K., Kroke H.*— Ann., 1964, Bd. 678, S. 183
81. *Dimroth K., Kroke H., Wolf K.*— Ann., 1964, Bd. 678, S. 202
82. *Eisner U., Krusnamurty T.*— J. Org. Chem., 1972, vol. 37, N1, p. 150
83. *Харченко В. Г., Клейменова В. И.*— ЖОрХ, 1971, т. 7, с. 613.
84. *Харченко В. Г., Клейменова В. И., Якорева А. Р.*— ХГС, 1870, № 7, с. 900.
85. *Харченко В. Г., Рассудова А. А.*— ХГС, 1973, № 2, с. 196.
86. *Харченко В. Г., Рассудова А. А., Крупина Т. И., Клименко С. К., Чепурненкова Т. П.*— ХГС, 1970, № 3, с. 338.
87. *Hori M., Kataoka T., Ohogi K., Toyda T.*— Chem. and Pharm. Bull., 1973, vol. 21, p. 1272
88. *Hori M., Kataoka T.*— Chem. and Pharm. Bull., 1973, vol. 21, p. 1282
89. *Baklin S., Groth P., Undheim K.*— J. Chem. Soc. Perkin Trans, 1975, part 1, N21, p. 2099
90. *Шишкевич (Столбова) Т. В.* Исследование в области химии гидротиохроменов, солей гидротиохромилия и родственных соединений. Автореф. канд. хим. наук. Саратов, 1979, с. 51, 52.
91. *Харченко В. Г., Клименко С. К., Плаксина А. М., Якорева А. Р.* — ЖОрХ, 1966, т. 2, с. 1122.
92. *Харченко В. Г., Чалая С. Н., Чиченкова Л. Г.* — ХГС, 1981, № 6, с. 762.
93. *Харченко В. Г., Купранец Н. М., Клейменова В. И., Рассудова А. А., Станкевич М. Е., Ярцева Н. М., Якорева А. Р.* — ЖОрХ, 1970, т. 6, с. 1119.
94. *Харченко В. Г., Клейменова В. И., Якорева А. Р.* Авт. св. 225216; Бюл. изобр., 1968, № 27.
95. *Харченко В. Г., Станкевич М. Е., Купранец Н. М., Якорева А. Р., Клейменова В. И., Клименко С. К.* — ЖОрХ, 1972, т. 8, с. 193.
96. *Харченко В. Г., Клейменова В. И., Якорева А. Р.* Авт. св. 225889; Бюл. Изобр. 1968, № 28.
97. *Allen C. F., Sallans H. R.*— Can. J. Res, 1933, vol. 9, p. 574.
98. *Власова Л. В., Тырина Т. И., Клименко С. К., Харченко В. Г.* — ХГС, 1979, № 4, с. 470.
99. *Евтушенко И. Я., Клименко С. К., Харченко В. Г., Ионин Б. И.* — ЖОрХ, 1976, т. 12, с. 1807.
100. *Власова Л. В., Клименко С. К.* Нуклеофильные реакции карбонильных соединений. Саратов, 1977, с. 6.
101. *Николаева (Бережная) М. Н.* Исследование в области химии бициклических сульфидов. Автореф... канд. хим. наук., Саратов, 1976.
102. *Харченко В. Г., Клименко С. К., Купранец Н. М., Столбова Т. В., Монахова И. С., Фоменко Л. А.* — ЖОрХ, 1977, т. 13, с. 186.
103. *Евтушенко И. Я., Клименко И. Я., Харченко В. Г., Ионин Б. И.* — ЖОрХ, 1977, т. 13, с. 193.

104. *Лелюх Л. И., Харченко В. Г.* — ЖОрХ, 1974, т. 10 с. 1547.
105. *Федотова О. В., Кривенько А. П., Харченко В. Г.* — ЖОрХ, 1978, т. 14, с. 1782.
106. *Харченко В. Г., Кривенько А. П., Федотова О. В., Евтушенко И. Я., Щербаков А. А., Александров Г. Г., Стручков Ю. Т.* — ХГС, 1980, № 10, с. 1337.
107. *Митюрина К. В., Харченко В. Г., Черкесова Л. В.* — ХГС, 1982, № 3, с. 317.
108. *Харченко В. Г., Крупина Т. И., Клименко С. К.* — ЖОрХ, 1966, т. 2, с. 1899.
109. *Харченко В. Г., Клименко С. К.* — ХГС, 1967, № 4, с. 630.
110. *Харченко В. Г., Крупина Т. И., Рассудова А. А.* — ХГС, 1969, № 2, с. 226.
111. *Харченко В. Г., Клименко С. К., Крупина Т. И.* Авт. св. 191580; Бюл. изобр., 1967, № 4.
112. *Харченко В. Г., Клименко С. К., Рассудова А. А.*, Авт. св. 176921; Бюл. изобр., 1965, № 24.
113. *Ярцева Н. М., Харченко В. Г.* — В кн.: Материалы 33 научно-технической конференции. Саратов. 1970, с. 22.
114. *Блинохватов А. Ф., Марковцева О. В., Шлайдер И. А., Харченко В. Г.* — ХГС, 1981, № 5, с. 640.
115. *Мартемьянова Н. И., Курамшин М. И., Дудин С. В., Харченко В. Г.*— ЖОрХ, 1977, т. 13, с. 1020.
116. *Мартемьянова Н. И., Карасев Е. А.* Нуклеофильные реакции карбонильных соединений. Саратов, 1982, с. 80.
117. *Харченко В. Г., Крупина Т. И.* — ХГС, 1967, № 3, с. 468.
118. *Харченко В. Г., Крупина Т. И., Клименко С. К., Рассудова А. А.* — ЖОрХ, 1965, т. 1, с. 2235.
119. *Харченко В. Г., Крупина Т. И., Клименко С. К., Рассудова А. А.* — ХГС, 1972, № 9, с. 1196.
120. *Харченко В. Г., Клейменова В. И., Якорева А. Р.* — ХГС, 1971, вып. 3, с. 79.
121. *Столбова Т. В., Клименко С. К., Щербаков А. А., Андрианов В. Г., Стручков Ю. Т., Харченко В. Г.*, — ХГС, 1981, № 10, с. 1324.
122. *Харченко В. Г., Чалая С. Н.* 1, 5-Дикетоны, Саратов, 1977.
123. *Pontecella L. S., Schlessinger R. N.*— J. Am. Chem. soc., 1968, vol. 90, p. 4190.
124. *Schlessinger R. N., Schultz A. G.*— J. Am. Chem. soc., 1968, vol. 90, p. 1671.
125. *Hoffman J. M., Schlessinger R. N.*— J. Am. Chem. Soc., 1969, vol. 91, p. 3952.
126. *Cava M. P., Husbands G. R. M.*— J. Am. Chem. Soc., 1969, vol. 91, p. 3952.
127. *Тиличенко М. Н.* Научный ежегодник. Саратов, 1954, с. 510.
128. *Тиличенко М. Н.* Ученые записки СГУ. Саратов, 1962, т. 75, с. 60.
129. *Bârbulescu N.*— An. Univ. C. J. Parhon stiint natur, 1957, № 13, p. 101.
130. *Харченко В. Г., Блинохватов А. Ф.* — ХГС, 1978, № 12, с. 1615.
131. *Харченко В. Г., Блинохватов А. Ф.*, — ЖОрХ, 1974, т. 10, с. 2462.
132. *Харченко В. Г., Клименко С. К.* — ЖОрХ, 1967, т. 3, с. 599.
133. *Монахова И. С., Фоменко Л. А.* — В кн.: Нуклеофильные реакции карбонильных соединений, Саратов, 1977, с. 46.
134. *Дорофеенко Г. Н., Садекова Е. И., Кузнецов Е. В.* Препаративная химия пирилиевых солей, Ростов, 1972, с. 256.
135. *Харченко В. Г., Блинохватов А. Ф.*— ХГС, 1975, № 1, с 274.
136. *Харченко В. Г., Чалая С. Н.* — ЖОрХ, 1975, т. 11, с. 1540.
137. *Харченко В. Г., Ярцева Н. М., Кожевникова Н. И., Рассудова А. А.* — ЖОрХ, 1974, т. 10, с. 99.
138. *Щербаков А. А., Александров Г. Г., Стручков Ю. Т., Харченко В. Г.* — ХГС, 1979, № 11, с. 1470.

139. *Харченко В. Г., Маркова Л. И., Коршунова К. М.* — ЖОрХ, 1976, т. 12, с. 663.
140. *Власова Л. В., Клименко С. К.* — В кн.: Нуклеофильные реакции карбонильных соединений. Саратов, 1979, с. 6.
141. *Dilthey W., Taucher R.*— Ber., 1920, Bd. 53, S. 252.
142. *Dilthey W., Bötter T.*— Ber., 1919, Bd. 52, S. 2040.
143. *Dilthey W.*— Ber., 1919, Bd. 52, S. 1195.
144. *Dilthey W., Burger B.*— Ber., 1921, Bd. 54, S. 825.
145. *Dilthey W.*— J. pr. Chem., 1921, Bd. 101, S. 177.
146. *Dilthey W., Floret E.*— Ann., 1924, Bd. 440, S. 89.
147. *Dilthey W., Quint F.*— J. pr. Chem., 1931, Bd. 134, S. 1.
148. *Dilthey W.*— Ber., 1920, Bd. 53, S. 361.
149. *Dilthey W.*— Ber., 1920, Bd. 55, S. 1275.
150. *Ariyan Z. S., Suschitzky N.*— J. Chem. Soc., 1961, p. 2242.
151. *Allen C. F., Barker W. E.*— J. Am. Chem. Soc., 1932, vol. 54, p. 736.
152. *Balaban A., Nenitzescu C.*— Ber., 1960, Bd. 93, S. 599.
153. *Carvalho A. P.*— C. R., 1934, vol. 199, p. 1430.
154. *Дорофеенко Г. Н., Кривун С. В.* — ЖОХ, 1965, т. 34, с. 632.
155. *Дорофеенко Г. Н., Кривун С. В., Новикова В. Н., Корольченко Г. А.* — В кн.: Гетероциклические соединения в органическом синтезе, Киев, 1964, т. 31, с. 77.
156. *Siematycki M., Fugnitto R.*— Bull. Soc. Chim. Fr., 1961, p. 538.
157. *Nenitzescu C. D.*— Ann., 1931, Bd. 491, S. 189.
158. *Дорофеенко Г. Н., Корольченко Г. А., Кривун С. В.* — ХГС, 1965, т. 11, с. 817.
159. *Дорофеенко Г. Н., Кривун С. В., Межерицкий В. В.* — ЖОХ, 1965, т. 35, с. 632.
160. *Hill W. D.*— J. Chem. Soc., 1935, p. 1115.
161. *Allen C. F., Barker W. E.*— J. Am. Chem. Soc., 1932, vol. 54, p. 736.
162. *Vorländer D., Gärtner S.*— Ann., 1899, Bd. 304, S. 1.
163. *Vorländer D., Hobohm K.*— Ber., 1896, Bd. 29, S. 1836.
164. *Vorländer D.*— Ber., 1900, Bd. 33, S. 3185.
165. *Vorländer D., Kunze K.*— Ber., 1926, Bd. 59, S. 2078.
166. *Allwin R., Colongel., Criegee R., Dreux I.*— Bull. Soc. Chim. Fr., 1958, p. 1178.
167. *Balaban A.*— C. R., 1963, vol. 256, p. 4239.
168. *Burton H., Praill P. F. G.*— J. Chem. Soc., 1960, p. 120
169. *Schroth V., Fischer G.*— Zeitschr. Chem., 1964, Bd. 4, S. 281.
170. *Simalty M., Carretto I., Sib S.*— Bull. Soc. Chim. Fr., 1970, p. 3920.
171. *Simalty M., Carretto I.*— Bull. Soc. Chim. Fr., 1966, p. 2559.
172. *Klages F., Triger H.*— Chem. Ber., 1953, Bd. 86, S. 1327.
173. *Diltey W.*— Ber., 1920, Bd. 53, S. 261.
174. *Дорофеенко Г. Н., Назарова З. Н., Новиков В. Н.*— ЖОХ, 1964, т. 34, с. 3918.
175. *Farcasiu D., Dasilescu A., Balaban A.*— Tetrahedron, 1971, vol. 27, p. 681.
176. *Dimroth K.*— Angew. Chem., 1960, S. 331
177. *Lombärd R., Stephan I. P.*— Bull. Soc. Chim. Fr., 1958, p. 1458.
178. *Crüsräs S., Sallay P. Deak Gy.*— Acta Chim. acta sci Hung., 1973, vol. 79, p. 349.
179. *Харченко В. Г., Клименко С. К., Бережная М. Н., Евтушенко И. Я.*— ЖОрХ, 1974, т. 10, с. 1302.
180. *Stephan I. P.*— Bull. Soc. Chim. Fr., 1958, p. 1458.
181. *Харченко В. Г., Чалая С. Н., Чиченкова Л. Г., Татаринов А. С.*— ЖОрХ, 1975, т. 11, с. 444.
182. *Клименко С. К., Ярцева Н. М., Бережная М. Н., Станкевич М. Е., Харченко В. Г.* — ЖОрХ, 1974, т. 10, с. 2206.
183. *Харченко В. Г., Блинохватов А. Ф., Митюрина К. В., Парнес З. Н.,*

Курсантов Д. Н.— ДАН, сер. хим., 1976, № 3, с. 612.
184. *Блинохватов А. Ф.* Исследования в области химии β-циклокетолов и продуктов их превращений. Автореф... канд. хим. наук, Саратов, 1975.
185. *Hubaut R., Landais I.*— C. R., 1974, vol. 279, p. 1247.
186. *Arigan Z. S., Suschitzky N.*— J. Chem. Soc., 1961, p. 2242.
187. *Харченко В. Г., Блинохватов А. Ф.*— ХГС, 1975, № 1, с. 274.
188. *Харченко В. Г., Крупина Т. И., Якорева А. Р.* Авт. свид. 179778. Бюл. изобр., 1966, № 6.
189. *Харченко В. Г., Клименко С. К., Клейменова В. Н., Купранец Н. М., Якорева А. Р.*— ХГС, 1971, с. 73.
190. *Харченко В. Г., Якорева А. Р.* Авт. св. 216747. Бюл. изобр., 1968, № 15.
191. *Харченко В. Г., Клейменова В. Н., Якорева А. Р.* Авт. св. 225889. Бюл. изобр., 1968, № 28.
192. *Харченко В. Г., Купранец Н. М., Поликарпова А. В., Крупина Т. И., Клименко С. К.* Авт. св. 255202. Бюл. изобр., 1969, № 33.
193. *Соболева С. В., Дьяченко О. А., Атовмян Л. О., Харченко В. Г., Клименко С. К.*— ЖСтрХ, 1978, т. 19, с. 499.
194. *Чалая С. Н., Чиченкова Л. Г., Якорева А. Р., Крупина Т. И.*— В кн.: Нуклеофильные реакции карбонильных соединений. Саратов. 1977, с. 66.
195. *Харченко В. Г., Купранец Н. М., Станкевич М. Е., Бережная М. Н.* Авт. св. 287028. Бюл. изобр., 1970, № 35.
196. *Харченко В. Г., Буров Е. В., Седавкина В. А.*— ХГС, 1981, № 12, с. 1604.
197. *Харченко В. Г., Маркова Л. И., Коршунова К. М.*— ХГС, 1982, № 5, с. 708.
198. *Харченко В. Г., Чалая С. Н., Чиченкова Л. Г.*— ХГС, 1975, № 5, с. 643.
199. *Столбова Т. В., Клименко С. К., Харченко В. Г.*— ЖОрХ, 1980, с. 178.
200. *Харченко В. Г., Станкевич М. Е., Якорева А. Р., Рассудова А. А., Ярцева Н. М.*— ХГС, 1972, № 7, с. 916.
201. *Харченко В. Г., Крупина Т. И., Блинохватов А. Ф.*— В кн.: Тиоксантены, гидротиоксантены и их производиые. Саратов. 1979, с. 19.
202. *Molenaar E., Strating I.*— Tetrahedron Lett., 1965, № 33, p. 2941.
203. *Харченко В. Г., Чалая С. Н., Чиченкова Л. Г., Кожевникова Н. И.*— ЖОрХ, 1974, т. 10, с. 2421.
204. *Утянская Э. З., Винник М. И.*— ЖФХ, 1970, т. 44, с. 1040.
205. *Reynolds G. A.*— Syntheses, 1975, № 10, p. 638.
206. *Reynolds G. A., Allan J. A.*— J. Heterocycl. Chem., 1972, vol. 9, № 5, p. 1105.
207. *Reynolds G. A., Allan J. A.*— J. Heterocycl. Chem., 1976, vol. 13, № 5, p. 1089.
208. *Kasyesy K., Masacugu I., Hicao K., Kanyity F.*— J. Chem. Soc. Japan. Soc, 1963, vol. 84, p. 432.
209. *Schmidt R. R., Schwille D.*— Ber., 1969, Bd. 102, S. 269.
210. *Suld G., Price Ch.*— J. Am. Chem. Soc., 1962, vol. 84, p. 2094.
211. *Price Ch., Hori M., Polk P. M.*— J. Am. Chem. Soc., 1963, vol. 85, p. 2278.
212. *Polk M., Siskin M., Price Ch.*— J. Am. Chem. Soc., 1969, vol. 91, p. 1206.
213. *Price Ch., Follweiler D. H.*— J. Org. Chem., 1969, vol. 34, p. 3202.
214. *Price Ch., Parasaran T., Laksiminarayan T. V.*— J. Am. Chem. Soc., 1966, vol. 88, p. 1034.
215. *Price Ch., Pirelani H.*— J. Org. Chem., 1972, vol. 37, p. 1718.
216. *Price Ch., Siskin M., Miao C.*— J. Org. Chem., 1972, vol. 37, p. 794.
217. *Allan J. A., Reynolds G. A., Petropoulos C. C.*— J. Heterocycl. Chem., 1972, vol. 9, № 4, S. 783.

218. *Pettit R.*— Tetrahedron. Lett., 1960, № 1, p. 11.
219. *Lütringhaus A., Engelgard N.*— Angew. Chem., 1961, Bd. 73, S. 218.
220. *Faust I.*— Z. Chem., 1968, Bd. 8, N 5, S. 171.
221. *Föhlisch B., Krakenberger D.*— Ber., 1968, Bd. 101, S. 3990.
222. *Kinnon D. M.*— Can. J. Chem., 1970, vol. 48, p. 3388.
223. *Collie I. N., Tichle T.*— J. Chem. Soc., 1899, vol. 75, p. 710.
224. *Бельский Д. М., Дорофеенко Г. Н., Простаков С. Н., Шерстюк В. П., Чумаков Ю. И.*— В кн.: Гетероциклы в органическом синтезе, Киев, 1970, с. 108.
225. *Kolbrich G.*— Ann., 1961, Bd. 648, S. 114.
226. *Letsinger R. L., Jamison J. D.*— J. Am. Chem. Soc., 1961, vol. 83, p. 193.
226. *Werner A.*— Ber., 1901, Bd. 34, S. 3310.
227. *Finsi C.*— Gazz., 1932, t. 62, p. 211; Zbl., 1932, 11, 540.
228. *Hilditch T. P., Smiles S.*— J. Chem. Soc., 1911, p. 145.
229. *Mann F. G., Tyrnbull I. H.*— J. Chem. Soc., 1951, p. 757.
230. *Comberg M., Cone L. H.*— Ann., 1910, Bd. 37, S. 183.
231. *Schwain C. G., Boyles H. B.*— J. Am. Chem. Soc., 1951, vol. 73, p. 870.
232. *Degani J., Fochi R., Spunta G.*— Boll. Scient. Fac. Chim. Ind. Bologna, 1968, vol. 26, N 1, p. 3, 31.
233. *Hori M., Kataoka T., Schimizu H., Onogi K.*— J. Pharm. Soc. Jap., 1978, vol. 98, N 10, p. 1341.
234. *Traverso G.*— Chem. Ber., 1958, Bd. 91, S. 1224.
235. *Teague H. J., Tucker W. P.*— J. Org. Chem., 1967, vol. 32, N 10, p. 3140, 3144.
236. *Sauve J.— P., Lozach N.*— Bull. Soc, Chim. Fr., 1980, N 2, p. 427.
237. *Sauve J.— P., Lozach N.*— Bull. Soc. Chim. Fr., 1974, N 5—6, p. 1196.
238. *Hartmann N.*— I. pr. chem., 1971, Bd. 313, N 6, S. 1113.
239. *Hartmann H.*— Tetrahedron Lett., 1972, N 38, p. 3977.
240. *Hartmann H., Forter D.*— J. pract. chem., 1971, Bd. 313, N 6, S. 1110.
241. *Liebscher I., Hartmann H.*— Z. Chem., 1973, Bd. 13, N 9, S. 3423.
242. *Hartmann H.* Пат. ГДР, 1971, N 84651.
243. *Liebscher In., Hartmann H.* Пат. ГДР, 1974, N 106176. РЖХим, 1975, 11-0—232П.
244. *Liebscher In., Hartmann H.* Пат. ГДР, 1977, N 126308.
245. *Liebscher In., Hartmann H.* Пат. ГДР, 1975, N 113911; РЖХим, 1976, № 20—0—91П.
246. *Liebscher In., Hartmann H.* Пат ГДР, 1976, N 112385; РЖХим, 1978, 3Н—263П.
247. *Behringer H., Grimm A.*— Ann. Chem., 1965, Bd. 682, S. 188.
248. *Liebscher In., Hartmann H.*— Tetrahedron, 1977, vol. 331, p. 731.
249. *Engelhard N., Kolb A.*— Lieb. Ann. Chem., 1964, Bd. 673, S. 136.
250. *Engelhard N., Kolb A.*— Angew. Chem., 1963, Bd. 75, S. 1117.
251. *Dolci M., Fochi R.*— J. Heterocycl. Chem., 1976, vol 13, N 2, p. 365.
252. *Voung T. E., Hamel C. R.*— J. Org. Shem., 1970, vol. 35, p. 816.
253. *Voung T. E., Hamel C. R.*— J. Org. Chem., 1970, vol. 35, p. 821.
254. *Voung T. E., Ohnmacht C. I.*— J. Org. Chem., 1968, vol. 33, p. 1306.
255. *Григорьева А. И., Лебедева Г. К., Снегирева Л. П., Квитко И. Я.*— ЖОрХ, 1978, т. 14, с. 637.
256. *Faust J., Speier Q., Mayer U. R.*— J. Pract. Chem., 1969, Bd. 311, S 61.
257. *Laban G., Mayer R.*— Z. Chem., 1967, Bd. 7, N 6, S. 227.
258. *Voung T. E., Ohnmacht C. I.*— J. Org. Chem., 1967, vol. 32, N 2, p. 444.
259. *Bourdais J.*— Tetrahedron Lett., 1970, N 33, p. 2895.
260. *Schonberg A., Asker W.*— J. Chem. Soc., 1945, p. 198.
261. *Schonberg A., Asker W.*— J. Chem. Soc., 1946, p. 604.
262. *Schonberg A., Ardene R.*— Ber., 1968, Bd. 101, S. 346.
263. *Schonberg A., Asker W.*— Chem. Rev., 1945, Bd. 37, N 1, S. 1.
264. *Arndt F., Scholz E., Nachtey P.*— Ber., 1924, Bd. 57, S. 1903.

265. *Arndt F., Nachtwey P* — Ber., 1923, Bd. 56, S. 2406.
266. *Харламова Е. Н., Гурьянова Е. Н., Харченко В. Г.*— ЖСХ, 1971, т. 12, с. 637.
267. *Харламова Е Н., Гурьянова Е. Н., Клименко С. К., Харченко В. Г.*— ХГС, 1978, № 6, с. 744.
268. *Пучкова В. В., Гурьянова Е. Н., Харченко В. Г., Рассудова А. А.*— ЖОрХ, 1973, т. 19, вып. 7, с. 1531.
269. *Koch H. P., Moffitt W. E.*— Trans Faraday Soc., 1951, vol. 47, p. 7.
270. *Hortmann A. G., Harris R. L.*— J. Am. Chem. Soc., 1970, vol. 92, N 6, p. 1803.
271. *Degani I., Fochi R., Spunta G.*— Ann. Chem. (Rome), 1971, t. 61, p. 6.
272. *Евтушенко И. Я., Клименко С. К., Ионин Б. И., Харченко В. Г.*— ЖОрХ, 1975, т. 9, с. 2417.
273. *Smith A. E., Kalisch R., Smutny E. I.*— Acta Kristallorg., 1972, Sekt B, vol. 28, N 12, p. 3494.
274. *Haque M.—U., Caughlan C. N.*— J. Org. Chem., 1967, vol. 32, N 10, p. 3017.
275. *Пронин А. Ф.* Квантово-химическое исследование структуры и реакционной способности тиопиранов. Автореф... канд. хим. наук, Саратов, 1978.
276. *Клименко С. К., Харченко В. Г., Столбова Т. В.*— ХГС, 1978, N 1, с. 3.
277. *Filds E. K., Meyerson S.*— J. Org. Chem., 1965, vol. 30 p. 937.
278. *Hori M., Kataoka T., Schmizu H., Onogi K.*— J. Pharm. Soc. Jap., 1978, vol. 98, N 10, p. 1333.
279. *Bonthrone B. W., Reid D. H.*— J. Chem. Soc., 1959, p. 2773.
280. *Bonthrone B. W., Reid D. H.*— Chem. and Ind., 1960, vol. 38, p. 1192.
281. *Degani I., Fochi R., Spunta G.*— Ann. Chem., 1968, vol. 58, N 3, p. 263.
282. *Degani I., Fochi R., Spunta G.*— Ann. Chem., 1971, vol. 61, N 10, p. 662.
283. *Харченко В. Г., Кривенько А. П., Федотова О. В., Щербаков А. А., Александров Г. Г., Стручков Ю. Т.*— ХГС, 1980, N 8, с. 1060.
284. *Кожевникова Н. И.*— В кн.: Нуклеофильные реакции карбонильных соединений, Саратов, 1982, с. 80.
285. *Харченко В. Г., Клименко С. К., Крупина Т. И.*— ХГС, 1971, вып. 3, с. 76.
286. *Харченко В. Г., Клименко С. К., Крупина Т. И.*— ЖОрХ, 1967, т. 3, с. 1344.
287. *Харченко В. Г., Станкевич М. Е., Якорева А. Р., Лилиенфельд Е. Г.*— ХГС, 1971, N 3, с. 422.
288. *Клименко С. К., Столбова Т. В., Харченко В. Г.*— ХГС, 1981, N 10, 1338.
289. *Das K. G., Gogte V. N., Seetha M., Tilak B. D.*— Indian J. Chem., 1972, vol. 10, N 9, p. 924.
290. *Tilak B. D., Panse G. T.*— Indian J. Chem., 1969, vol. 7, p. 191.
291. *Блинохватов А. Ф., Парнес З. Н., Харченко В. Г., Курсанов Д. Н.*— Изв. АН СССР, 1974, N 8, с. 1831.
292. *Харченко В. Г., Чалая С. Н., Блинохватов А. Ф., Власова Л. В., Чиченкова Л. Г.*— В кн.: Химия дикарбонильных соединений. Рига, 1976, с. 172.
293. *Харченко В. Г., Клименко С. К., Столбова Т. В., Чалая С. Н.*— ЖОрХ, 1977, т. 13, вып. 2, с. 443.
294. *Харченко В. Г., Кожевникова Н. И.*— ХГС, 1983, N 2, с. 200.
295. *Харченко В. Г., Кожевникова Н. И., Щербаков А. А., Александров Г. Г., Стручков Ю. Т.*— ХГС, 1980, N 3, с. 324.
296. *Щербаков А. А.* Об особенностях превращений тиопиранов, их конденсированных и изоэлектронных аналогов при действии кислот. Автореф... канд. хим. наук, Саратов, 1983.
297. *Харченко В. Г., Кожевникова Н. И., Воронина Н. В.*— ХГС, 1979, N 4, с. 562.
298. *Харченко В. Г., Кожевникова Н. И., Чалая С. Н., Чиченкова Л. Г.,*

Иванова Н. Н.— ХГС, 1981, N 3, с. 405.
299. *Qstensen E. T., Abdattah A. A.*— A., Skaare S. H., Mishrikey M. M.— *Acta Chem. Scand.*, 1977, *vol.* 1331, *p.* 496.
300. *Берберова Н. Т., Бумбер А. А., Нехорошев М. В., Панов В. Б., Охлобыстин О. Ю.*— ДАН. СССР, сер. хим., 1979, т. 246, с. 108.
301. *Misrikey M. M., Qstensen E. T.*— Acta Chem. Scand., 1976, vol. 30, N 4, p. 329.
302. *Tilak B. D., Muljiani Z.*— Tetrahedron, 1968, vol. 24, p. 949.
303. *Degani I., Fochi R., Vincenzi C.*— Boll. Sci. Fac. Chim. indust. Bologna, 1965, vol. 23, N 2—3, p. 243.
304. *Degani I., Fochi R., Vincenzi C.*— Boll. Sci. Fac. Chim. industr. Bologna, 1965, vol. 23, N 1, p. 21.
305. *Морковник А. С., Охлобыстин О. Ю.*— Успехи хим., 1979, т. 48, с. 1968.
306. *Нехорошев М. В., Охлобыстин О. Ю.*— ЖОрХ, 1977, т. 13, с. 1294.
307. *Панов В. Б., Нехорошев М. В., Охлобыстин О. Ю.*— ДАН СССР, сер. хим., 1978, т. 243, N 2, с. 372.
308. *Левит А. Ф., Киприанов Л. А., Богилло В. И., Нехорошев М. В., Панов В. Б., Грачеров И. П., Охлобыстин О. Ю.*— ЖОрХ, 1979, т. 15, с. 1344.
309. *Панов В. Б., Нехорошев М. В., Охлобыстин О. Ю.*— ЖОрХ, 1979, т. 15, с. 2224.
310. *Панов В. Б., Нехорошев М. В., Охлобыстин О. Ю.*— ДАН СССР, сер. хим., 1980, т. 249, N 3, с. 622.
311. *Дрыгина О. В., Дорофеенко Г. Н., Охлобыстин О. Ю.*— ЖОбщ. Х, 1981, т. 51, с. 868.
312. *Берберова Н. Т., Бумбер А. А., Нехорошев М. В., Панов В. В., Охлобыстин О. Ю.*— ДАН СССР, сер. хим., 1979, т. 246, N 1, с. 108.
313. *Берберова Н. Т.* О механизме дегидрирования гетероциклических соединений. Автореф... канд. хим. наук. Горький, 1980.
314. *Шилов В. Н., Чупахин О. Н., Сосонкин И. М., Субботин В. А.*— ЖОрХ, 1980, т. 16, с. 202.
315. *Чупахин О. Н., Сосонкин И. М., Матерн А. И., Строгов Г. Н.*— ДАН СССР, сер. хим., 1980, т. 250, N 4, с. 875.
316. *Сосонкин И. М., Домарев А. Н, Кожевникова Н. И. Харченко В. Г.*— ХГС, 1984, № 3, с. 318.
317. *Харченко В. Г., Кожевникова Н. И.*— ХГС, 1983, № 12, с. 1689.
318. *Nguen M., Cuong K., Fournier F., Basshier M. I* — J.— C. R. 1970, vol. 271 C, N 25, p. 1626.
319. *Fleming R. H., Murray B. M.*— J. Org. Chem., 1979, vol. 44, N13, p. 2280.
320. *Abdallah A. A., Nahas H. M.*— J. Heterocycl. Chem., 1981, vol. 18, N 8, p. 1517.
321. *Sugiyama N., Sato J., Kataoka H., Jamada K.*— Bull. Chem. Soc. Japan, 1969, vol. 42, p. 3005.
322. *Ishibe N., Odani M.*— J. Org. Chem., 1971, vol. 36, p. 3142.
323. *Ishibe N., Odani M.*— Chem. commun., 1971, p. 702.
324. *Ishibe N., Odani M., Tamura R.*— J. Chem. Soc. Perkin Trans, 1972, vol. I, p. 1203.
325. *Ishibe N., Tamura M.*— J. Org. Chem., 1976, vol. 41, p. 2279.
326. *Schweizer E. E., Parham W. E.*— J. Am. Chem., 1960, vol. 82, p. 4085.
327. *Parham W. E., Schweizer E. E.*— J. Org. Chem., 1959, vol. 24, p. 1733.
328. *Parham W. E., Christensen L., Groen S. H., Dobson R. M.*— J. Org. Chem., 1964, vol. 29, p. 2211.
329. *Parham W. E., Konces R.*— J. Am. Chem. Soc., 1961, vol. 83, p. 4034.
330. *Dimroth K., Kunzebach W., Soyno M.*— Ber., 1966, Bd. 99, S. 2351.
331. *King I. F., Lewars E. G., Harling D. R. K., Enanora R. M.*— Can. J. Chem. 1975, vol. 53, p. 3656.
332. *Parham W. E., Weetmann D. E.*— J. Org. Chem., 1969, vol. 34, p. 56.
333. *Ruwet A., Meessen I., Renson M.*— Bull. Soc. Chim. Belges, 1969,

vol. 78, p. 459.
334. *Ruwet A., Renson M.*— Bull. Soc. Chim. Belges, 1968, vol. 77, p. 465.
335. *Мацукава, Сиракава, Якугаку Дзасси*. 1953, vol. 73, p. 18; РЖХим. 1954, 35836.
336. *Fehnel E. A.*— J. Am. Chem. Soc., 1949, vol. 71, p. 1063.
337. *Graebe G., Schultess O.*— Ann. Chem., 1891, Bd. 263, S. 1.
338. *Molenaar E., Strating I.*— Rec. trav. chim., 1967, vol. 86, p. 1047.
339. *Skattebl L., Boulette B., Solomen S.*— J. Org. Chem., 1968, vol. 33, p. 548.
340. *Rossi I., Pagani G.*— Tetrahedron Lett., 1966, p. 2120.
341. *Pagani G.*— Gazz. Chem. ital., 1967, vol. 97, p. 1518.
342. *Pagani G., Maiorana S.*— Chem. Ind. (Milano), 1971, vol. 53, p. 259.
343. *Bradamante S., Mangia A, Pagani G.*— Tetrahedron Lett., 1970, p. 3381.
344. *Bradamante S., Maiorana S., Mangia A., Pagani G.*— Tetrahedron Lett., 1969, p. 2971.
345. *Maiorana, Pagani G.*— Chim. Ind. (Milano), 1966, vol. 48, p. 1195.
346. *Bradamante S., Maiorana S., Pagani G.*— J. Chem. Soc. Perkin, 1972, part 1, N 3, p, 282, 284.
347. *Bradamante S., Mangia A., Pagani G.*— J. Chem. Soc., B., 1971, N 3, p. 545.
348. *Bradamante S., Maiorana S., Pagani G.*— J. Chem. Soc., B., 1971, N 1, p. 74.
349. *Price C. C., Oae S.* Sulfur Bonding. N. V., 1962, p. 61.
350. *Haake P., Miller W. B., Tyssee D. A.*— J. Am. Chem. Soc., 1964, vol. 86, p. 3577.
351. *Robinet G., Dagnag P., Amans C., Labarre I.*— J. Chim. Phys., 1969, vol. 66, p. 63.

352. *Dagnag P., Castan P., Labarre I.*— J. Chim. Phys., 1970, vol. 67, p. 522.
353. *Pagani G. A.*— J. Chem. Soc. Perkin Trans, 1974, part. 2, N 11, p. 389.
354. *Pagani G. A.*— J. Chem. Soc. Perkin Trans, 1974, part 1, p. 163.
355. *Molenaar E., Strating I.*— Rec. trav, chim., 1967, vol. 86, p. 436.
356. *Finlay I. D., Hall C. R., Smith D. S. H.*— Tetrahedron Lett., 1977, N 13, p 1149.
357. *Gaviraghi G., Pagani G.*— J. Chem. Soc. Perkin Trans, 1973, part. 2, N 1, p. 50.
358. *Schmidt R. R., Burkert U.*— Tetrahedron Lett, 1973, N 44, p. 4355.
359. *Schmidt R. R., Burkert U., Prewo R.*— Tetrahedron Lett, 1975, N 40, p. 3477.
360. *Пронин А. Ф., Харченко В. Г., Багатурьянц А. А.*— ХГС, 1977, N 7, с. 994.
361. *Пронин А. Ф., Харченко В. Г.*— В кн.: Нуклеофильные реакции карбонильных соединений. Саратов, 1977, с. 58.
362. *Everhardus R., H. Gräffing R., Brandsma L.*— Rec. trav. Chim., 1978, vol. 97, N 3, p. 69.
363. *Gräfing R., Brandsma L.*— Rec. trav. chim., 1978, vol. 97, N 7, p. 208.
364. *Gräfing R., Brandsma L.*— Rec. trav. chim., 1980, vol. 99, N 1, p. 23.
365. *Aso Y., Yodat M., Nakagawa M.*— Tetrahedron Lett., 1982, vol. 23, N 24, p. 2473.
366. *Харченко В. Г. Смирнова Н. С., Чалая С. Н., Чиченкова Л. Г., Татаринов А. С.*— ЖОрХ, т. II, с. 1543.
367. *Харченко В. Г., Смирнова Н. С.*— В кн.: Основной органический синтез и нефтехимия, Ярославль, 1978, вып. 10, с. 3.
368. *Смирнова Н. С., Клименко С. К., Бережная М. Н., Столбова Т. В., Харченко В. Г.*— ЖОрХ, 1975, т. II, с. 440.
369. *Клименко С. К., Столбова Т. В., Евтушенко И. Я., Харченко В. Г.*— ХГС, 1981, N 10, . 1347.
370. *Смирнова Н. С., Лелюх Л. И., Коршунова К. М., Евтушенко И. Я.,*

Харченко В. Г.— ЖОрХ, 1974, т. 10, с. 1947.
371. *Харченко В. Г., Маркова Л. И., Смирнова Н. С.*— В кн.: Катализаторы процессов получения и превращения сернистых соединений. Новосибирск, 1979, с. 78.
372. *Харченко В. Г., Маркова Л. И., Смирнова Н. С., Рыбина Г. И., Коршунова К. М.*— ЖОрХ, 1977, т. 13, с. 182.
373. *Campbell I. B., Lavagnino E. R., Morin R. B., Spry D. O.*— Ann. N. V. Acad. sci., 1970, vol. 172, № 9, p. 261.
374. *Pulman D. A., Whiting D. A.*— Chem. Comm., 1971, № 15, p. 831.
375. *Блинохватов А. Ф., Марковцева О. В., Нефедова Н. А., Харченко В. Г., Парнес З. Н.*— ХГС, 1981, № 4, с. 564.
376. *Харченко В. Г., Клименко С. К., Крупина Т. И., Рассудова А. А.*— ХГС, 1971, вып. 3, с. 82.
377. *Rossi S., Pagani G.*— Tetrahedron Lett., 1966, № 19, p. 2129.
378. *Назаров И. Н., Гурвич И. А., Кузнецова А. И.*— ЖОрХ, 1952, т. 22, № 7, с. 1236.
379. *Дрозд В. Н., Зефиров Л. И.*— ЖОрХ, 1968, т. 4, с. 852.
380. *Campbell I. B., Lavagnino E. R., Morin R. B., Spry D. O.*— Ann. N. V. Acad. sci., 1970, vol. 172, № 9, p. 261.
381. *Смирнова Н. С., Лелюх Л. И., Чалая С. Н., Коршунова К. М., Чиченкова Л. Г.*— В кн.: Исследования в области синтеза и катализа органических соединений, Саратов, 1975, с. 17.
382. *Hinnen A., Dreux I.*— Bull. Soc. Chim., 1964, p. 1492.
383. *Pouifeir P., Gagnaire D., Dreux I.*— Bull. Soc. Chim., 1966, p. 689.
384. *Royer I., Dreux I.*— Bull. Soc. chim., 1972, p. 707
385. *Hirsch I., Schwartzkopf G.*— J. Org. Chem., 1973, vol. 38, p. 3534.
386. *Харченко В. Г., Маркова Л. И., Смирнова Н. С., Коршунова К. М., Рыбина Г. И.*— ЖОрХ, 1982, т. 18, с. 2184.
387. *Харченко В. Г., Боженова О. А., Шебалдова А. Д.*— ЖОрХ, 1982, с. 2435.
388. *Харченко В. Г., Шебалдова А. Д., Боженова О. А.* Авт. св. 929641. Бюл. изобр, 1982, № 19.
389. *Konteckyi.*— Coll czech. chem. commun, 1959, vol 24, p. 1608.
390. *Zahradnik I., Kontecky I.*— Coll. czech, chem, commun, 1963, vol. 28, p. 1117.
391. *Joshida Z.* J.— Karay Kora Chem. ind. Jap., 1974, vol.. 25, № 3, p. 363.
392. *Balaban A., Bedford G., Katritzy A.*— J. Chem. Soc., 1964, p. 1646.
393. *Sugimoto X.*— Karaky Chem. Jap., 1970, № 9, p. 829.
394. *Joneda S., Sugimoto T., Josida Z.*— Tetrahedron, 1973, vol 29, № 14, p. 2009.
395. *Пронин А. Ф., Харченко В. Г., Багатурьянц А. А.*— ХГС, 1976, № 12, с. 1627.
396. *Харченко В. Г., Шебалдова А. Д., Кравцова В. Н., Смирнова Н. С., Пронин А. Ф.*— В кн.: Некоторые вопросы химии дикетонов и соединений на их основе. Саратов. 1979, с. 66.
397. *Palmer M. H., Findlay R. H., Moyes W., Gaskell A. I.*— J. Chem. Soc. Perkin Trans, 1975, part. 2, p. 841.
398. *Mayer R., Hartmann H., Fabian I., Mehlhorn A.*— Z. Chem., 1967, S. 209.
399. *Fabian K., Hartmann H., Fabian I., Mayer F.*— Tetrahedron, 1971, vol 27, p. 4705.
400. *Joshida Z., Sugimoto H., Joneda S.*— Tetrahedron, 1972, vol. 28, p. 5873.
401. *Fabian I., Melhorn A., Zahradnik R.*— Theor. Chim. Acta, 1968, vol. 12, p. 247.
402. *Mayer R., Sühnel I., Hartmann H., Fabian I.*— Z. Phys. Chem. (DDR) 1975, vol. 256, p. 792.
403. *Muster A., Vavra M., Skoupy I., Zahradnik R. M.*— Collect. czech. chem. communs, 1972, vol. 37, p. 1520.
404. *Fabian I., Fabian K., Hartmann H.*— Theor. chim. Acta, 1968, vol. 12, p. 319.
405. *Balaban A. T., Sahint V. E., Keplinger E.*— Tetrahedron, 1960, vol. 9, p. 163.

406. *Толмачев А. И., Шулежко Л. М., Корнилов М. Ю.*— Укр. хим. журн. 1974, т. 15, с. 287.
407. *Degani I., Taddei F., Vincenzi C.*— Boll. scient. Fac. Chim. ind. Bologna, 1967, vol 25, p. 61.
408. *Katritzky A., Boulton A.* Chemistry of Hetezocyclics. N—I. c. a. acad. Press., 1979, vol. 25, p. 21.
409. *Turnbo R., Sullivan D., Pettit R.*— J. Am. Chem. Soc., 1964, vol. 86, p. 5630.
410. *Bernardi F., Csizmadia I. G., Schlegel H. B., Wolfe S.*— Canad. J. Chem., 1975, vol. 53, p. 1144.
411. *Zahradnik R., Parkanyi C.*— Colleet. czech. Chem. communs, 1965, vol. 30, p. 3016.
412. *Canalini G., Degani J. Fochi R.*— Ann. Chim. (Roma), 1967, vol. 57, p. 1045.
413. *Degani I., Fochi R., Spunta G.*.— Boll, sci. fac. chim. industr. Bologna, 1965, vol. 23, p. 151.
414. *Degani I., Fochi R.*— Ann. Chim (Roma), 1968, vol. 58, p. 251
415. *Кривун С. В., Дульская С. В.*— ХГС, 1970, № 11, с. 1454.
416. *Degani I., Fochi R., Spunta G.*— Gazz. Chim. Ital., 1967, vol. 97, p. 388.
417. *Joshida Z., Sugimoto H., Sugimoto T., Joneda S.*— J. Org. Chem., 1973, vol. 38, № 23, p. 3990.
418. *Толмачев А. И.* Полиметиновые красители на основе пиронов и солей пирилия. Автореф. докт. хим. наук, Киев, 1975.
419. *Кривун С. В.*— ХГС, 1971, № 1, с. 14.
420. *Кривун С. В.*— ДАН СССР, сер. хим. 1968, т. 180, с. 815.
421. *Allan J. A., Chang I. C., Costa L. F., Reynolds G. A.*— J. Chem. und Engineering Data, 1977, vol. 22, № 1, p. 101.
422. *Klandermann B. H., Hoestrey D. C.*— J. Chem. Phys., 1969, vol. 51, p. 377.
423. *Joshida Z., Joneda S., Sugimoto T.*— Chem. Lett., 1972, p. 17.
424. *Harris D. I., Kan G. V—P., Snieckus V., Keingsberg E.*— Can. J. Chem., 1974, vol. 52, p. 2798.
425. *Joschizo S.*— J. Chem. Soc. Jap., 1980, № 4, p. 604.
426. *Haley N. F.*— J. Heterocycl. Chem., 1977, vol. 14, № 7, p. 1245.
427. *Amiet R. G., Johns R. B.*— Aust. J. Chem., 1968, vol. 21, p. 1279.
428. *Balaban A. T.*— Tetrahedron, 1970, vol. 26, p. 739, 743.
429. *Баранов С. Н., Ладовская М. А., Кривун С. В.*— ХГС, 1971, № 4, с. 565.
430. *Eistert B., Arackal T.*— Chem. Ber., 1975, Bd.108. № 7, S. 2397
431. *Eistert B., Schmidt A., Arackal T.*— Chem. Ber., 1976, B 109, S. 1549.
432. *Balaban A. T., Schoth W., Fischer G.*— Heterocycl. Chem., 1969, vol. 10; p. 241.
433. *Joshida Z., Joneda S., Sugimoto H., Sugimoto T.*— Tetrahedron, 1971, vol. 27, p. 6083.
434. *Reynolds G. A., Allan I. A.*— J. Heterocycl. Chem., 1971, vol. 8, p. 301.
435. *Харченко В. Г., Крупина Т. И., Клименко С. К., Ярцева Н. М., Бережная М. Н., Милованова В. М., Кожевникова Н. И.*— ХГС, 1974, № 1, с. 64.
436. *Кудинова М. А., Деревянко Н. А., Дядюша Г. Г., Ищенко А. А., Толмачев А. И.*— ХГС, 1981, № 9, с. 1195.
437. *Кудинова М. А., Деревянко Н. А., Ищенко А. А., Толмачева А. И.*— ХГС, 1981, № 10, с. 1327.
438. *Куликова Л. К., Клименко С. К., Столбова Т. В.*— ХФЖ, 1976, № 1, с. 73.
439. *Толмачев А. А., Деревянко Н. А., Ищенко А. А.*— ХГС, 1982, № 9, с. 1178.
440. *Толмачев А. И., Деревянко Н. А., Ищенко А. А.*— ХГС, 1982, № 9, с. 1173.
441. *Allan I. A., Reynolds I. A.*— J. Heterocycl. Chem., 1977, vol. 14, № 1. p. 119.

442. *Баранов С. Н. Буряк И. А., Кривун С. В.*— ДАН УССР, 1971, Б, с. 629
443. *Brown E. I., Leaver D., Kinnon D. M.*— J. Chem. Soc., 1970, p. 1202.
444. *Толмачев А. И., Срибная В. П.*— ХГС, 1966, с. 183.
445. *Joneda S., Sugimoto T., Tanaka O., Moriya I., Joshida Z.*— Tetrahedron, 1975, vol. 31, p. 2669.
446. *Undheim K., Baklien S.*— J. Chem. Soc. Perkin Trans, 1975, part. 1, p. 1366.
447. *Кривун С. В., Баранов С. Н., Вознякова О. Ф.*— ДАН СССР, сер. хим., 1971, т. 196, с. 600.
448. *Кривун С. В., Вознякова О. Ф., Баранов С. Н.*— ЖОрХ, 1972, т. 42, с. 58.
449. Chin H. Chen, Reynolds I. A.— J. Org. Chem., 1980, vol. 45, N 12, p. 2453.
450. *Reynolds I. A., Chen H. Chin* — J. Org. Chem., 1980, vol. 45, N 12, p. 2458.
451. *Fabre C., Fugnitto K., Strzelka H.*— Hebd. Seances Acad. Sci., 1976, vol. 282, p. 175.
452. *Reynolds I. A., Chen H. Chin, Allan I. A.*— J. Org. Chem., 1979, vol. 44, N 24, p. 4456.
453. *Van Allan I. A., Reynolds I. A.*— Tetrahedron Lett., 1969, p. 2047.
454. *Reynilds I. A., Chen H. Chin* — J. Org. Chem., 1981, vol 46, p. 184.
455. *Joschida Z., Sugimoto T., Joneda S.*— Tetrahedron Lett., 1971, p. 4259.
456. *Degani J., Vinzenzi J.*— Boll. sci. Fac. chim. indust. Bologna, 1967, vol. 25, p. 77.
457. Пальчиков В. А., Жданов Ю. А., Дорофеенко Г. Н.— ЖОрХ, 1965, т. I, с. 1171.
458. *Joschida Z., Sugimoto T., Kikukawa O., Joneda S.*— Tetrahedron Lett., 1971, p. 3999.
459. *Tilak B. D., Mitra R. B., Muljiani Z.*— Tetrahedron, 1969, vol. 25, p. 1939.
460. *Клейменова В. И.* Исследование в области химии сераорганических соединений, образующихся на основе 1,5-пентандионов. Автореф... канд. хим. наук, Саратов, 1970.
461. *Jones I. E.* Пат. США 3579345, 1971; РЖХим., 1972,8—Ж 733П.
462. *Seus E. J.* Пат. США 3591372, 1972; РЖХим. 1972, 6Н73П.
463. *Strauden Mayer W. J., Eleming J.* Пат. США 3615418, 1971; РЖХим 1972, 16Н526П.
464. *Gramza E. P., Owens J.* Пат. США 3615396, 1971; РЖХим, 1972, 2ОН682П.
465. *Gramza E. P.* Пат. США 3615415, 1971; РЖХим, 1972, 2ОН683П.
466. *Kasyesy K., Masacugu U., Hicao K., Kanyity F.*— J. Chem. Japan. Pure Chem. Soc., 1963, vol. 83, N 5, p. 432.
467. *Pirelahi H., Abdoh I., Hadjmirsadeghi F., Sagherichi H.*— J. Hetero cycl. Chem., 1976, vol. 13, N 2, p. 237.
468. *Pirelahi H., Abdoh I., Tavassoli M.*— J. Heterocycl. Chem., 1977, vol. 14, N 5, p. 199.
469. *PriceC., Follweiler I., Pirelahi H., Siskin M.*— J. Org. Chem., 1971, vol. 36, p.791.
470. *Maryanoff B., Stackhouse J., Senkler G., Mislow K.*— J. Am. Chem. Soc., 1975, vol. 97, N 10, p. 2718.
471. *Horri M., Kataoka T., Shimizu H., Napita K., Ohto S., Aoki A.*— Cem. Lett., 1974, p. 1101.
472. *Horri M., Kataoka T.*— Kagaku (Kyoto), 1970, vol. 25, p. 838.
473. *Horri M., Nozaki M., Kataoka T.*— Yakugaku zasshi, 1974, vol. 94, p. 466.
474. *Horri M., Kataoka T., Asahi J, Mizuta E.*— Chem. Pharm, Bull., 1973, vol. 21, p. 1692.
475. *Horri M., Kataoka T., Schmizu H.*— Chem. Lett., 1974, p. 1073.
476. *Horri M., Kataoka T., Shimizu H., Hsü C.*— F.— Chem. Lett., 1974, p. 391.

477. Corey E., Chaykovsky M.— **J. Am. Chem. Soc., 1965, vol. 87, p. 1345.**
478. Horri M.— **Chem. Lett., 1974, p. 1117.**
479. Maryanoff C.— **J. Am. Chem. Soc., 1977, vol. 99, N 12, p. 4412.**
480. Ogura J., Hounshell W., Maryanoff C., Richter W., Mislow K.— **J. Am. Chem. Soc., 1976, vol. 98, N 12, p. 3615.**
481. Schöllkopf U.— **Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1970, B. 9, S. 76.**
482. Mislow K.— **Trans N. I. Acad. Sci., 1973, vol. 35, p. 227.**
483. Rauk A., Andose J., Frick W., Tang R., Mislow K.— **J. Am. Chem. Soc. 1971, vol. 93, p. 6507.**
484. Senkler J. H., Marianoff B. E., Staukhouse J., Andose J. D., Mislow. K. **Organic Sulfur chem. Structure, Mechanism and Synthesis. London, 1975,** p. 157.
485. Trost B. M., Hammen R. F.— **J. Am. Chem. Soc., 1973, vol. 95, p. 962.**
486. Darwish D., Tomilson R. L.— **J. Am. Chem. Soc. 1968, vol. 30, p. 5938.**
487. Campbelt S. J., Darwish D.— **Can. J. Chem., 1974, vol. 52, p. 2953.**
488. Egan W., Tang K., Zon G., Mislow K.— **J. Am. Chem. Soc., 1971, vol. 93, p. 6205.**
489. Andose J. D., Rauk A., Mistow K.— **J. Am. Chem, Soc., 1974, vol. 96, p. 6904.**
490. Bernardi J., Epiotis H. D., Shaik S., Mislow K.— **Tetrahedron, 1977, vol. 33, N 23, p. 3061.**
491. Hortmann A. G.— **J. Am. Chem. Soc., 1965, vol. 87, p. 4972.**
492. Hortmann A. G., Harris R. L.— **J. Am. Chem. Soc., 1971, vol. 93, N 10, p. 2471.**

ОГЛАВЛЕНИЕ

В. Г. ХАРЧЕНКО, С. Н. ЧАЛАЯ

ТИОПИРАНЫ, СОЛИ ТИОПИРИЛИЯ И РОДСТВЕННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Издательство Саратовского университета
1987